

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Alain NORBERT**

Attaché de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

1<sup>re</sup> THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES ORTHOPHOSPHATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 novembre 1965 devant la Commission d'examen.

|              |                      |
|--------------|----------------------|
| MM. R. JOUTY | <i>Président.</i>    |
| A. POTIER    | } <i>Assesseurs.</i> |
| M. MAURIN    |                      |
| P. SILBER    | <i>Invité.</i>       |

PARIS  
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR  
1966



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Alain NORBERT**

Attaché de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

---

1<sup>re</sup> THÈSE — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES ORTHOPHOSPHATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Soutenues le 10 novembre 1965 devant la Commission d'examen.

---

MM. R. JOUTY      *Président.*

A. POTIER      }  
M. MAURIN      } *Assesseurs.*

P. SILBER      *Invité.*

---

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1966



# LISTE DES PROFESSEURS

---

DOYEN : B. CHARLES.

ASSESEURS : R. JOUTY,  
J. FALGUEIRETTES.

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS.

PROFESSEURS HONORAIRES : R. JACQUES, J. SOULA,  
M. CASTERAS, G. DENIZOT,  
E. CARRIÈRE, J. GRANIER.  
E. TURRIÈRE,

## PROFESSEURS TITULAIRES

|                                      |                                  |                                  |                      |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| M. MOUSSERON.....                    | Chimie.                          | B. CHARLES .....                 | Mathématiques pures. |
| L. EMBERGER .....                    | Botanique.                       | J. MOTTE .....                   | Botanique.           |
| Ch. BOUHET .....                     | Physique.                        | R. JOUTY .....                   | Physique.            |
| P. MATHIAS.....                      | Zoologie et Biologie générale.   | R. LEGENDRE .....                | Zoologie.            |
| J. P. ROIG .....                     | Physique.                        | C. CHALIN .....                  | Physique.            |
| P. CHATELAIN.....                    | Minéralogie et Cristallographie. | I. ASSENMACHER .....             | Physiologie animale. |
| M <sup>lle</sup> O. TUZET.....       | Zoologie et Biologie générale.   | B. PISTOULET.....                | Physique.            |
| M <sup>lle</sup> G. CAUQUIL.....     | Chimie.                          | Ch. ROUMIEU.....                 | Analyse supérieure.  |
| G. COUCHET .....                     | Mécanique supérieure.            | A. POTIER .....                  | Chimie minérale.     |
| J. SALVINIEN .....                   | Chimie Physique.                 | R. LAFONT .....                  | Physique.            |
| M <sup>lle</sup> A. M. VERGNOUX..... | Physique.                        | R. JACQUIER .....                | Chimie.              |
| J. AVIAS .....                       | Géologie.                        | J. FALGUEIRETTES .....           | Minéralogie.         |
| P. VIELES .....                      | Chimie.                          | M <sup>me</sup> J. CHARLES ..... | Mathématiques.       |
| J. RABINOVITCH .....                 | Physique (C. S. U.).             | P. CAILLON .....                 | Physique.            |
| E. KAHANE .....                      | Chimie biologique.               | J. ROUZAUD .....                 | Chimie.              |
| J. J. MOREAU.....                    | Mécanique rationnelle.           | Ch. SAUVAGE .....                | Botanique.           |
|                                      |                                  | P. DUMONTET .....                | Physique             |

## PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                                    |                        |                    |                |
|------------------------------------|------------------------|--------------------|----------------|
| M <sup>me</sup> M. DE POUQUES..... | Botanique (C. S. U.).  | H. ANDRILLAT ..... | Astronomie.    |
| P. MURAOUR .....                   | Géophysique appliquée. | P. DEMANGEON.....  | Géologie.      |
| M <sup>me</sup> M. LAFON.....      | Mathématiques.         | A. BONNET .....    | Botanique.     |
| M. MATTAUER.....                   | Géologie.              | J. P. LAFON .....  | Mathématiques. |
| G. TOURNÉ.....                     | Chimie.                | C. DELOUPY .....   | Physique.      |
| L. BUZET .....                     | Zoologie (C. S. U.).   | L. GRAMBAST .....  | Botanique.     |
| J. RÉMY .....                      | Géologie.              | A. SAVELLI.....    | Physique.      |
| M <sup>me</sup> G. VERNET.....     | Biologie animale.      | H. CHRISTOL .....  | Chimie.        |

## MAITRES DE CONFÉRENCES

|                                     |                           |                      |                              |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|
| M <sup>lle</sup> N. PIREYRE .....   | Botanique                 | A. BASSOMPIERRE..... | Physique.                    |
| M <sup>me</sup> Ch. DUBOUL-RAZAVET. | Géologie (C. S. U.).      | A. MARTINEAU.....    | Mathématiques.               |
| E. GROUBERT.....                    | Physique.                 | R. MARTY .....       | Physiologie animale.         |
| M <sup>me</sup> H. GUASTALLA.....   | Biologie physicochimique. | M. MAURIN .....      | Chimie.                      |
| A. STEINER.....                     | Psychophysiologie.        | J. J. SOULIER.....   | Chimie (C. S. U.).           |
| G. LAMATY.....                      | Chimie.                   | J. PARIS.....        | Biologie animale (C. S. U.). |
| R. GAUFRES .....                    | Chimie.                   | P. MOLINO.....       | Mathématiques (C. S. U.).    |
| F. PROUST.....                      | Géologie.                 |                      |                              |

## CHARGÉS D'ENSEIGNEMENT

|                |                |                                     |                           |
|----------------|----------------|-------------------------------------|---------------------------|
| LEFRANC .....  | Mathématiques. | M <sup>lle</sup> A. BAILLETTE ..... | Mathématiques (C. S. U.). |
| A. STURER..... | Mathématiques. |                                     |                           |

SECRÉTAIRE PRINCIPAL : E. SIAU.

---



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548307\\_0005](https://archive.org/details/IA41548307_0005)

A MON MAITRE  
MONSIEUR PIERRE SILBER  
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage de respectueuse gratitude.



A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de M. le Professeur Pierre Silber.

Je voudrais exprimer ici à mon Maître ma profonde et respectueuse reconnaissance. Par la qualité de son enseignement il a contribué à mon orientation vers la Chimie minérale et, au cours de ce travail, sa bienveillante attention et ses conseils ont été pour moi un précieux réconfort.

Après le départ de notre Maître pour Paris, M. le Professeur Maurin nous a donné les moyens de continuer ce travail dans son laboratoire et je ne saurai oublier l'atmosphère de franche camaraderie et l'esprit d'équipe qu'il a su maintenir et développer.

Que M. le Professeur Gallais, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse et Directeur-adjoint du C. N. R. S., qui a bien voulu parrainer ce travail, trouve ici l'expression de mon profond respect.

Que M. le Professeur Potier me permette de lui adresser mes plus vifs remerciements pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches.

Je remercie très vivement M. le Professeur Jouty qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Que tous mes camarades de laboratoire soient assurés du prix que j'attache à leur amitié.

## **Contribution à la chimie des orthophosphates de sodium et de potassium <sup>(1)</sup>**

par

**Alain NORBERT,**

Attaché de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique  
(Laboratoire de Chimie Minérale, Professeur P. Silber <sup>(2)</sup>.)

---

### **INTRODUCTION.**

Nos connaissances sur les différents orthophosphates de sodium et de potassium se sont surtout développées dans deux directions : solubilités dans l'eau — systèmes binaires et ternaires, — et formation de polyphosphates par condensation thermique ([5], [28]).

Les réactions permettant de préparer des orthophosphates « acides » par voie aqueuse sont connues depuis fort longtemps, en particulier celles entre chlorure de potassium et solutions aqueuses phosphoriques qui ont fait l'objet d'un grand nombre de brevets et de quelques travaux à but utilitaire ([2], [4], [25], [26]). Les réactions correspondantes avec les sels de sodium ne semblent pas avoir soulevé le même intérêt [3]. Une étude récente se rapporte à l'action de solutions aqueuses chlorhydriques sur des phosphates avec extraction de l'acide orthophosphorique formé par des solvants organiques [6]. Mais les réactions entre phosphates solides et gaz chlorhydrique sont restées complètement ignorées.

Or, il a été montré au même laboratoire que le gaz chlorhydrique réagit avec les sulfates alcalins solides pour donner du chlorure et divers sulfates « acides », et que ces produits réagissent mutuellement dans l'état solide avec régénération, dans des conditions convenables, de

---

<sup>(1)</sup> Mémoire présenté le 10 novembre 1965 à la Faculté des Sciences de Montpellier pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

<sup>(2)</sup> 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>.

sulfate neutre [1]. Cet ensemble, utilisant des méthodes expérimentales inhabituelles dans le domaine des oxy-sels « acides », a permis de renouveler et de compléter nos connaissances sur les sulfates « acides » de sodium et de potassium.

Ayant observé que les phosphates solides réagissent aussi avec le gaz chlorhydrique, nous avons effectué une étude comparable en mettant en œuvre les orthophosphates mono-, di- et tri-métalliques de sodium et de potassium : étude pondérale pour rechercher les meilleures conditions expérimentales et pour déterminer la quantité de gaz susceptible de réagir avec un phosphate donné — analyse radiocristallographique pour reconnaître les différentes phases solides formées au cours de la réaction. Ces réactions fournissant finalement un mélange de chlorure et d'acide orthophosphorique, nous avons précisé les conditions de l'action mutuelle de ces deux composés avant d'étudier les réactions dans l'état solide entre le chlorure et les différents phosphates « acides » dont la formation semblait probable au cours de la réaction directe entre  $M_3PO_4$ <sub>sol</sub> et  $HCl$ <sub>gaz</sub>.

## I. — TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

### 1. Réalisation de mélanges homogènes de solides pulvérulents.

Notre étude portant sur des réactions entre solides ou entre solide et gaz, nous avons prêté une attention particulière au contrôle de la granulométrie de nos échantillons et à l'homogénéité des mélanges de poudres. Tous les solides utilisés ont été broyés suffisamment fin pour que les grains passent à travers le tamis de  $40\ \mu m$ , broyage et tamisage étant effectués en boîte sèche chaque fois que le sel considéré est hygroscopique.

Pour la réalisation des mélanges, nous avons utilisé la méthode décrite par Carl [7]; elle consiste à tamiser séparément les deux composants de manière que tout l'échantillon passe dans un tamis d'ouverture donnée, ensuite le mélange est réalisé en tamisant simultanément les deux sels plusieurs fois de suite dans un tamis d'ouverture de maille double; l'ouverture de base utilisée est de  $40\ \mu m$ . Cette méthode est assez longue mais donne de bons résultats; nous avons vérifié son efficacité sur des mélanges d'orthophosphate monopotassique et de chlorure de potassium, dont nous avons contrôlé l'homogénéité par dosage des ions chlorure après mise en solution. Par cette méthode nous avons homogénéisé non seulement les mélanges préparés synthétiquement, mais aussi ceux obtenus par réaction entre solide et gaz, de manière que toute prise d'analyse reflète au mieux la composition moyenne d'un échantillon.

## 2. Dosages.

Dans notre étude, la totalité du phosphate mis en œuvre comme anion orthophosphorique et la totalité de l'alcalin mis en œuvre comme phosphate ou comme chlorure se retrouvent dans les produits solides, après réaction. La fraction volatile, fixée ou perdue, est du gaz chlorhydrique. Le bilan pondéral complet est donc fourni par la variation de poids d'une masse donnée d'échantillon de composition initiale connue.

Nous avons vérifié ce bilan par dosage volumétrique des ions chlorure suivant la méthode de Volhard [8]. Dans certains cas la fraction volatile est constituée de gaz chlorhydrique et de vapeur d'eau. Alors, le dosage de chlorure est indispensable pour établir le bilan.

Les dilutions à la mise en solution pour dosages ont été ajustées de manière à faire intervenir des quantités de réactif à peu près constantes, ceci pour augmenter la reproductibilité des résultats, et les volumes sont choisis suffisants pour pouvoir répéter cinq à six fois le dosage sur une même prise d'échantillon.

La précision a été vérifiée sur une solution étalon de chlorure de potassium : une prise d'essai contenant 0,07900 g de KCl nous a donné un résultat de 0,07915 g soit un écart de 0,2 %. Voici un résultat relatif à la vérification de la méthode d'homogénéisation des mélanges de poudre : pour un mélange contenant 0,88025 g de KCl et 0,77545 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , le dosage donne 0,8779 g de KCl, ce qui correspond à un écart du même ordre, soit 0,2 %; un autre mélange, de KCl,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , nous a donné un écart de 0,4 %; nous pouvons donc être assurés d'une précision supérieure à 0,5 % ce qui est amplement suffisant. En effet les réactions étudiées sont hétérogènes, entre solides ou entre solides et gaz. Pour des échantillons provenant d'une même préparation et ayant subi le même traitement, les écarts sur les dosages terminaux sont nettement supérieurs à 0,5 %; dans quelques cas ils ont atteint 3 à 5 %.

## 3. Thermogravimétrie.

Nous avons utilisé une thermobalance Adamel-Chevenard à enregistrement électrique permettant les essais à l'air ou sous courant gazeux, grâce à sa cloche de silice. Le gaz de balayage est humidifié ou séché dans des conditions déterminées au moyen de deux barboteurs à verre fritté montés en série et contenant une solution sulfurique dont la concentration est adaptée à la teneur en humidité recherchée. Dans les cas de séchage rigoureux, les barboteurs remplis d'acide sulfurique à 98 % sont suivis par une colonne Vigreux garnie d'anhydride phosphorique. Le débit gazeux ne doit pas perturber l'équilibre de la balance et l'expérience nous a montré qu'il en était ainsi jusqu'à 200 cm<sup>3</sup>/mn; nous avons utilisé un débit fixe réglé entre 50 et 100 cm<sup>3</sup>/mn.

Les essais sont réalisés en creusets ouverts pour faciliter l'évacuation des gaz de la réaction. Pour les produits hygroscopiques, la pesée préalable et la mise en place de l'échantillon sont faites le plus rapidement possible; ensuite l'étalonnage de départ n'est réalisé que quand l'équilibre s'est établi sous un courant gazeux et à une température tels que l'échantillon puisse retrouver son état stable initial; dans certains cas, nous avons préféré étalonner avec un creuset dont le poids est exactement ajusté sur celui du creuset garni de l'échantillon étudié; après substitution la mesure peut démarrer sans perte de temps et sans risque d'hydratation.

Nous avons généralement utilisé la sensibilité maximale autorisant un tracé suffisamment fin et une bonne fidélité, soit environ 3 mm/mg sur l'enregistrement; ceci nous permet des prises d'échantillon assez faibles, les durées de réaction sont raccourcies et les équilibres serrés de plus près. La précision des résultats est à peu près indépendante de la sensibilité utilisée, elle est supérieure à 0,5 % pour un enregistrement étalé sur les quatre cinquièmes de la largeur du diagramme.

Lors de la vérification des conditions d'obtention de phosphates anhydres, l'expérience a montré que les courbes de thermopèses à température linéairement croissante ne donnent de résultats se rapprochant de ceux obtenus à température constante, donc des conditions d'équilibre, qu'en utilisant des vitesses de chauffe de l'ordre de 5 à 10°C/h au maximum.

Pour les réactions entre solides, les vitesses de chauffe doivent être encore plus faibles; nous avons même été obligés parfois de descendre jusqu'à environ 0,1°C/h pour séparer des réactions successives dans des mélanges de poudres. Nous avons préféré cette méthode à celle de la chauffe isotherme qui risque de donner l'impression de l'apparition d'un palier de fin de réaction alors que la température est simplement trop basse pour entretenir une vitesse de réaction appréciable.

#### 4. Radiocristallographie.

Nous avons utilisé la méthode des diagrammes de poudre Debye-Scherrer en enregistrant les diffractogrammes X à l'aide d'un goniomètre à compteur Geiger de marque C.G.R.

#### CARACTÉRISTIQUES DE FONCTIONNEMENT.

Pour notre étude nous avons utilisé les caractéristiques de fonctionnement suivantes :

— rayonnement X :  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  (monochromateur de Guinier), foyer  $0,3 \times 5 \text{ mm}$ ;

— ouvertures de fente du compteur et des collimateurs : 0,3 et 4 mm respectivement pour les diagrammes de recherche et d'identification de phases; 0,2 et 3 mm pour les diagrammes nouveaux;

— vitesse de rotation de l'échantillon : un degré d'angle de Bragg en 3 mn pour les diagrammes d'identification, 5 et 10 mn par degré pour les diagrammes de référence;

— espacement des tops de repérage des angles :  $1/10$  de degré ce qui donne une séparation possible du  $1/20$  de degré en 3 mn/degré et  $1/50$  en 5 ou 10 mn/degré;

— paramètres d'enregistrement : taux de comptage de 200 imp/s au maximum et inertie de 7,5 ou 10 s, amplification 1,5 à 2,5.

#### PORTE-ÉCHANTILLON ET FILMS PROTECTEURS.

Maurin [9] a déjà décrit des porte-échantillons « cuvette ou cadre » permettant de protéger les produits de l'atmosphère, ainsi que les avantages et les inconvénients aux petits angles du polyéthylène comme film protecteur (anneau de diffusion entre 8 et  $13^\circ$  avec pics de diffraction). On trouve aussi dans son mémoire le mode opératoire et les précautions à prendre pour éviter au mieux des orientations préférentielles dans les échantillons.

Pour permettre une meilleure étude jusqu'à  $15^\circ$  où le polyéthylène interfère, nous avons utilisé comme film protecteur de la feuille d'aluminium de  $2/100$  mm d'épaisseur environ, qui présente un fond continu de diffusion remarquablement faible, et dont les premières raies de diffraction n'apparaissent qu'au-delà de  $19^\circ$ . Signalons toutefois que la feuille d'aluminium est beaucoup plus fragile que celle de polyéthylène; elle se perfore ou se déchire très facilement et présente donc une sûreté moins grande comme protection, contre l'humidité par exemple.

#### PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.

Pour les diagrammes nouveaux, et ceux que nous avons rectifiés ou précisés, nous rassemblons les résultats dans un tableau donnant :

- les angles de Bragg  $\theta$  en degrés et fractions décimales;
- les distances réticulaires  $d$  en Angströms d'après la relation  $\lambda = 2d \sin \theta$ , en utilisant les tableaux de correspondance de Guinier [10];
- les intensités relatives  $I_r$  calculées en prenant 100 pour la hauteur au-dessus du fond continu de la raie la plus intense, et en donnant pour les autres le pourcentage de leur hauteur par rapport à celle de référence; les valeurs données sont des moyennes d'intensités relevées sur plusieurs enregistrements établis avec des échantillons de préparation distincte. Pour certaines phases cristallines nous avons noté des fluctuations importantes des intensités relatives; ces cas particuliers seront signalés.

Dans les diffractogrammes de mélanges, nous attribuons arbitrairement l'intensité 100 au pic le plus fort et nous rapportons à celle-là les intensités correspondant aux autres pics.

Les diagrammes du chlorure de sodium [11] et de potassium [12] ont servi de référence pour contrôler le fonctionnement de l'installation. L'un ou l'autre de ces sels intervient dans un grand nombre de mélanges étudiés; ils servent alors d'étalon interne.

## II. — STABILITÉ THERMIQUE ET DIAGRAMME DEBYE-SCHERRER DES PHOSPHATES MIS EN ŒUVRE OU RENCONTRÉS.

Pour notre étude, les différents phosphates doivent être mis en œuvre non seulement anhydres, mais aussi secs, surtout ceux de potassium (chap. III). Avec les phosphates acides les températures utilisées doivent rester inférieures à celles de leur décomposition, ou bien, si cette décomposition intervient il ne doit pas subsister d'incertitude quant à la nature des produits formés et quant à l'allure des processus dans les conditions expérimentales utilisées.

Or, la bibliographie est pauvre en données précises sur ces sels, à l'état solide [2] à [5], si l'on excepte l'étude tensiométrique de Kiehl et Wallace [13] sur  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et l'étude thermogravimétrique de Selva [14] sur les orthophosphates mono- et dimétalliques de sodium et de potassium qui s'est avérée être remarquable pour l'époque.

D'autre part il était indispensable de pouvoir déceler par diffraction X la présence des différents phosphates dans des mélanges qui en renferment souvent plusieurs simultanément, opération d'autant plus délicate que ces sels cristallisent dans des systèmes de symétrie basse et que leur état de cristallisation laisse parfois à désirer. Les différents diagrammes Debye-Scherrer doivent donc être bien connus.

Pour toutes ces raisons nous avons procédé à des vérifications systématiques. En ce qui concerne les essais de thermogravimétrie, les conditions expérimentales utilisées sont voisines de celles mises en œuvre pour l'étude des réactions entre chlorure et phosphates solides (chap. VI) de manière à pouvoir comparer directement le comportement de ces mélanges avec celui des phosphates purs.

Les deux sels hémimétalliques  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ , mal connus, ont fait l'objet d'une étude plus développée.

### 1. Phosphates de sodium.

#### a. PHOSPHATE TRISODIQUE $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

En partant du dodécahydrate, forme courante, le sel anhydre n'est obtenu sûrement qu'au-dessus de  $270^\circ\text{C}$ . Les échantillons préparés pour notre étude sont séchés vers  $300^\circ\text{C}$ . Cette température paraît élevée;

elle s'explique par la formation transitoire d'une phase solution qui s'évapore lentement et laisse un résidu compact.

L'étude radiocristallographique nous a donné des résultats assez voisins de ceux de Hanawalt [15] mais nos diagrammes bien que de qualité assez médiocre (raies ni intenses ni fines) sont plus riches en pics, aussi nous avons rassemblé nos résultats dans le tableau I.

TABLEAU I.



| $\theta$ . | $d$ . | $I_r$ . | $\theta$ . | $d$ . | $I_r$ . |
|------------|-------|---------|------------|-------|---------|
| 7,05.....  | 6,28  | 2       | 22,00..... | 2,056 | 20      |
| 10,50..... | 4,23  | 50      | 23,80..... | 1,909 | 35      |
| 11,25..... | 3,95  | 5       | 24,6 ..... | 1,85  | 5       |
| 11,65..... | 3,81  | 15      | 25,35..... | 1,799 | 5       |
| 13,05..... | 3,41  | 5       | 26,5 ..... | 1,72  | 5       |
| 14,30..... | 3,120 | 10      | 26,7 ..... | 1,71  | 5       |
| 16,10..... | 2,780 | 10      | 27,25..... | 1,682 | 2       |
| 16,60..... | 2,695 | 50      | 27,70..... | 1,657 | 5       |
| 17,10..... | 2,620 | 35      | 28,15..... | 1,633 | 2       |
| 17,60..... | 2,547 | 100     | 29,3 ..... | 1,57  | 2       |
| 18,35..... | 2,447 | 15      | 29,6 ..... | 1,55  | 2       |
| 18,60..... | 2,415 | 15      | 30,35..... | 1,524 | 20      |
| 19,80..... | 2,274 | 15      | 30,75..... | 1,506 | 5       |
| 20,05..... | 2,247 | 20      | 32,35..... | 1,439 | 10      |
| 20,15..... | 2,236 | 15      | 33,50..... | 1,395 | 5       |
| 20,90..... | 2,159 | 15      | 34,8 ..... | 1,349 | 2       |
| 21,35..... | 2,116 | 10      | 35,9 ..... | 1,31  | 2       |

#### b. PHOSPHATE DISODIQUE $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

L'analyse thermogravimétrique montre que le dodécahydrate est totalement transformé en sel anhydre dès 80°C et qu'il commence à se décomposer pour donner du pyrophosphate neutre à partir de 170°C. Nous préparons nos échantillons à 90°C.

Les diagrammes Debye-Scherrer de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  et  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  sont ceux indiqués par De Wolff [16] et Corbridge et Troman [17].

#### c. PHOSPHATE MONOSODIQUE $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

En partant du monohydrate « Prolabo », le sel anhydre est obtenu à partir de 60°C et se maintient jusqu'à 155°C environ. Les données tensiométriques de Kiehl et Wallace [13] situeraient plutôt la limite supérieure d'existence vers 115°C. Nous préparons le sel anhydre à 80°C. Au-dessus de 155°C, dans nos conditions opératoires, le sel monosodique donne du pyrophosphate disodique qui se transforme en métaphosphate au-dessus de 260°C.

Les données radiocristallographiques de Morey [18], de Corbridge et Troman [17] et de Wolff [16] nous ont servi de références pour les trois phosphates orthomonométallique, pyrodimétallique et méta.

## 2. Phosphates de potassium.

### a. PHOSPHATE TRIPOTASSIQUE $K_3PO_4$

Nous avons utilisé le sel fourni par Prolabo, hydraté à environ 3 moles d'eau; le sel anhydre n'est obtenu qu'au-dessus de  $350^\circ C$ , la déshydratation est très lente et les accidents qui se manifestent sur l'enregistrement thermogravimétrique sont difficilement explicables. Ce sel est de loin le plus hygroscopique de toute la série des phosphates utilisés : l'hydratation commence à  $20^\circ C$  pour des tensions de vapeur d'eau de quelques dixièmes de millimètre de mercure seulement. Nous avons donc soigneusement séché nos échantillons sous vide à  $350^\circ C$ .

Le spectre de diffraction X de ce sel anhydre ne paraît pas avoir été publié. Le système de raies que lui attribue Hanawalt [15] correspond

TABLEAU II.

 $K_3PO_4$ .

| $\theta$ . | $d$ . | $I_p$ . | $\theta$ . | $d$ . | $I_p$ . |
|------------|-------|---------|------------|-------|---------|
| 9,30.....  | 4,76  | 5       | 23,10..... | 1,965 | 15      |
| 9,60.....  | 4,62  | 2       | 23,35..... | 1,945 | 5       |
| 9,75.....  | 4,55  | 5       | 24,3 ..... | 1,87  | 2       |
| 10,10..... | 4,39  | 5       | 26,15..... | 1,747 | 5       |
| 13,55..... | 3,29  | 10      | 26,95..... | 1,697 | 5       |
| 15,10..... | 2,96  | 15      | 27,50..... | 1,668 | 2       |
| 15,60..... | 2,86  | 100     | 28,10..... | 1,635 | 10      |
| 15,90..... | 2,81  | 20      | 29,20..... | 1,579 | 5       |
| 16,60..... | 2,700 | 15      | 29,75..... | 1,552 | 2       |
| 17,65..... | 2,540 | 20      | 31,70..... | 1,466 | 5       |
| 18,05..... | 2,485 | 15      | 32,50..... | 1,434 | 10      |
| 18,75..... | 2,395 | 15      | 33,2 ..... | 1,40  | 2       |
| 19,10..... | 2,355 | 25      | 33,85..... | 1,383 | 2       |
| 19,25..... | 2,335 | 20      | 34,35..... | 1,365 | 2       |
| 19,35..... | 2,325 | 20      | 34,90..... | 1,346 | 2       |
| 20,00..... | 2,250 | 2       | 35,5 ..... | 1,32  | 2       |
| 20,45..... | 2,205 | 2       | 36,95..... | 1,281 | 10      |
| 21,50..... | 2,100 | 5       | 39,1 ..... | 1,220 | 10      |
| 22,3 ..... | 2,03  | 30      |            |       |         |

en réalité au trihydrate. Les diagrammes que nous obtenons ne sont pas de bonne qualité; même après une chauffe à  $1000^\circ C$  ou après fusion, les raies restent faibles en intensité et manquent de finesse. Nos résultats sont donnés dans le tableau II.

b. PHOSPHATE DIPOTASSIQUE  $K_2HPO_4$ .

Le produit « Prolabo », légèrement hydraté, donne le sel anhydre dès 70°C et sa dissociation en pyrophosphate débute aux environs de 180°C. Le séchage final est réalisé sous vide à 80°C.

Nos résultats de diffraction X (tableau III) confirment ceux de Hanawalt [15] qu'ils complètent, les raies étant plus nombreuses et mieux résolues. Le diagramme Debye-Scherrer du pyrophosphate neutre est celui indiqué par Thilo [19].

TABLEAU III.



| $\theta$ . | $d$ . | $I_r$ . | $\theta$ . | $d$ . | $I_r$ . |
|------------|-------|---------|------------|-------|---------|
| 4,80.....  | 9,2   | 10      | 19,50..... | 2,307 | 5       |
| 6,30.....  | 7,0   | 5       | 20,15..... | 2,236 | 25      |
| 8,70.....  | 5,1   | 5       | 20,70..... | 2,179 | 5       |
| 9,50.....  | 4,66  | 5       | 21,25..... | 2,125 | 25      |
| 9,85.....  | 4,50  | 5       | 21,65..... | 2,088 | 10      |
| 10,00..... | 4,44  | 5       | 22,10..... | 2,047 | 5       |
| 10,45..... | 4,25  | 20      | 22,50..... | 2,013 | 15      |
| 12,60..... | 3,53  | 5       | 23,50..... | 1,932 | 5       |
| 12,85..... | 3,46  | 5       | 23,90..... | 1,901 | 5       |
| 13,10..... | 3,40  | 15      | 24,15..... | 1,883 | 15      |
| 13,55..... | 3,285 | 5       | 24,75..... | 1,840 | 5       |
| 14,05..... | 3,175 | 15      | 25,15..... | 1,812 | 10      |
| 14,50..... | 3,075 | 10      | 25,85..... | 1,766 | 5       |
| 14,70..... | 3,035 | 80      | 26,10..... | 1,751 | 5       |
| 15,05..... | 2,965 | 100     | 26,50..... | 1,726 | 15      |
| 15,50..... | 2,880 | 15      | 26,75..... | 1,711 | 10      |
| 15,80..... | 2,830 | 5       | 27,05..... | 1,694 | 10      |
| 16,15..... | 2,770 | 5       | 27,50..... | 1,668 | 5       |
| 16,40..... | 2,730 | 25      | 28,15..... | 1,633 | 5       |
| 16,80..... | 2,665 | 5       | 28,75..... | 1,601 | 5       |
| 17,10..... | 2,620 | 5       | 29,05..... | 1,586 | 10      |
| 17,65..... | 2,540 | 20      | 31,30..... | 1,483 | 10      |
| 17,85..... | 2,513 | 10      | 32,25..... | 1,443 | 5       |
| 18,40..... | 2,440 | 30      | 33,30..... | 1,403 | 5       |
| 19,25..... | 2,336 | 10      |            |       |         |

c. PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE  $KH_2PO_4$ .

En principe, le sel du commerce est anhydre; par précaution nous le séchons sous vide vers 80°C. Il est thermiquement stable jusque vers 175°C, au-delà il se transforme en métaphosphate.

Les données radiocristallographiques de Swanson et Fuyat [11] et de Morey [18] nous ont servi respectivement de référence pour l'ortho- et le métaphosphate.

### 3. Sels hémimétalliques $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$ et $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ .

L'existence d'orthophosphates acides alcalins de formule  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , appelés couramment orthophosphates hémisodique et hémipotassique, a été signalée tout d'abord par Staudenmaier [20], puis par Parravano et Mieli [21], qui les ont préparés en évaporant à  $100^\circ\text{C}$  une solution équimolaire d'acide orthophosphorique et de phosphate monométallique, la cristallisation se faisant au refroidissement.

Ces deux sels anhydres constituent une phase solide stable, à solubilité non congruente, dans la zone la plus acide des systèmes ternaires de solubilité  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O—K}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$  ([5], [22]).

Ils ont une fusion non congruente, à  $126,5^\circ\text{C}$  [21] ou  $131^\circ\text{C}$  [20] pour  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$ , et à  $127,5^\circ\text{C}$  [20] pour  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ , avec formation de sel monométallique. Ils sont considérés comme extrêmement hygroscopiques; Salzer [23] a signalé un monohydrate du sel de sodium.

Études de solubilité mises à part, les données relatives aux deux phosphates considérés sont parcimonieuses et déjà anciennes. Nous avons donc repris leur préparation:

#### a. PRÉPARATION.

Nous sommes partis de solutions aqueuses d'acide phosphorique et de sel monométallique contenant environ 10 % d'acide en excès sur la composition stœchiométrique des sels hémimétalliques; compte tenu des données de solubilité, l'excès d'acide est suffisant pour que la première phase qui se dépose à la saturation soit effectivement le sel recherché, évitant ainsi le risque d'avoir un reste de sel monométallique comme impureté. Nous procédons à la concentration des solutions par évaporation en dessiccateur à vide à la température du laboratoire, en présence d'anhydride phosphorique. La cristallisation se faisant surtout en surface, il se forme une croûte qui ralentit le départ d'eau. Vers la fin de l'opération, l'agitation ne suffit pas pour briser cette croûte cristalline; des broyages sont nécessaires. L'opération est laborieuse en raison de la viscosité du milieu et de l'avidité de l'acide pour l'eau. Finalement, on recueille une masse de cristaux durs, mouillés par l'acide phosphorique excédentaire resté liquide, en surfusion. L'ensemble est très hygroscopique.

Pour éliminer l'excès d'acide phosphorique nous avons utilisé sa grande solubilité dans de nombreux solvants organiques et notamment dans l'éther qu'il est assez facile d'avoir anhydre et dans lequel les phosphates sont insolubles. Nous avons procédé au lavage à l'éther à  $20^\circ\text{C}$  sur creuset filtrant; plusieurs passages de solvant frais sont indispensables, les cristaux étant progressivement broyés aussi finement que possible. Nous avons en effet remarqué qu'un lavage prolongé à

l'éther chaud, en soxhlet par exemple, tend à décomposer le sel par enlèvement d'acide phosphorique tandis que ce fait n'a pas été observé à la température ambiante; il semble cependant que même à froid le lavage à l'éther altère l'édifice cristallin, les raies de diffraction X ayant tendance à être moins fines. La méthode utilisée donne un produit sec, dur et qui se laisse broyer facilement jusqu'à 20 à 40  $\mu\text{m}$ .

Les sels ainsi préparés sont dosés acidimétriquement par la soude N/10 à pH 4,5 et 9 (points équivalents des première et deuxième acidités de l'acide orthophosphorique) pour vérifier que le rapport acide phosphorique sur ion phosphate est bien égal à  $\frac{1}{2}$ . Les résultats obtenus varient de  $\pm 1$  % autour de la composition stœchiométrique et confirment qu'il ne faut pas prolonger le lavage à l'éther sous peine d'avoir un défaut d'acide.

#### b. STABILITÉ DES SELS ANHYDRES.

Préparés dans les conditions exposées ci-dessus les deux sels ne sont pratiquement pas hygroscopiques, contrairement à ce qui a été admis. Le sel de potassium a tout au plus tendance à s'agglomérer en atmosphère très humide, sans prise de poids notable (2 à 3 % en quelques jours). Même le sel de sodium, légèrement plus sensible à l'eau, peut être manipulé à l'air sans précautions spéciales. Par conséquent, seuls les sels mouillés d'acide phosphorique sont hygroscopiques, et de très faibles teneurs d'acide suffisent d'ailleurs pour qu'on observe un ramollissement puis le passage en solution. La non-hygroscopicité du solide préparé peut être considérée comme un test qualitatif pour contrôler l'efficacité du lavage à l'éther.

Les températures de début de fusion, mesurées au microscope à platine chauffante, sont conformes à celles données par Staudenmaier [20].

En atmosphère suffisamment humide les deux phosphates hémimétalliques sont stables jusqu'à leur point de fusion non congruente. En atmosphère sèche, ils commencent à se déshydrater vers 105°C et sous vide la décomposition commence vers 65°C pour le sel de sodium, 85°C pour le sel de potassium. Leur transformation en phosphates plus condensés est toujours très lente et fait intervenir une phase liquide, même en dessous de leurs points de transition respectifs. Les réactions ne sont pas simples et donnent des mélanges dans lesquels on peut reconnaître d'abord du pyrophosphate, puis du métaphosphate.

#### d. ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Les diffractogrammes de ces deux orthophosphates hémimétalliques sont très riches en pics de faible intensité. Nous avons toujours obtenu une excellente reproductibilité quant à la position des raies, quel que soit le mode de préparation ou d'obtention des échantillons et l'état

des sels utilisés : secs ou en présence d'un excès d'acide phosphorique, en cristaux assez gros ou très finement broyés, en mélange avec d'autres phosphates ou avec du chlorure. Par contre les intensités relatives de ces raies présentent des fluctuations sensibles, nettement plus importantes qu'avec les autres phosphates étudiés. La raie principale est toujours la plus intense. L'ordre des intensités relatives des suivantes peut différer d'un échantillon à l'autre. Les valeurs des tableaux IV et V correspondent à des moyennes d'intensités relatives relevées sur des diagrammes enregistrés dans les conditions qui nous semblaient les moins susceptibles de donner lieu à de l'orientation préférentielle des grains.

Pour le phosphate hémisodique, Corbridge et Troman [17] avaient déjà publié un tableau de raies de diffraction X, qui diffère à peu près totalement du nôtre, bien que les modes de préparation du sel semblent identiques pour autant qu'on puisse en juger d'après les quelques indications données par ces auteurs. Quels que soient le mode de préparation ou les traitements que nous avons fait subir au phosphate hémisodique, nous n'avons jamais obtenu un diagramme se rapprochant de celui de Corbridge et Troman et nous n'avons pas non plus rencontré d'autres phosphates, seuls ou en mélanges, donnant ce diagramme. L'hydrate signalé par Salzer [23] n'a pas été retrouvé non plus : c'est le sel anhydre qui est en équilibre avec les solutions saturées qui lui correspondent.

Deux vérifications ont fait l'objet d'une attention particulière pour les deux sels hémimétalliques. Elles concernent l'acide orthophosphorique cristallisé et chacun des deux orthophosphates monométalliques.

Étant donné la méthode utilisée pour la préparation des sels hémimétalliques, il convenait de s'assurer que leurs diagrammes Debye-Scherrer respectifs sont distincts de celui de l'acide. Nous n'avons pas trouvé le diagramme de ce dernier dans la bibliographie. Nous l'avons donc établi (tableau VI).

D'autre part, la solubilité et la fusion du sel hémimétallique étant non congruentes avec formation d'orthophosphate monométallique, il était intéressant de rechercher dans quelle mesure la présence de ce dernier peut être détectée par diffractométrie X. Les systèmes de raies respectifs, bien que très fournis, sont suffisamment nets et distincts en ce qui concerne les raies principales. Nous avons limité notre étude aux mélanges ayant une teneur faible en sel monométallique pour lesquels nous avons déterminé, en fonction de la concentration, la variation de l'intensité relative des raies principales du sel  $MH_2PO_4$  par rapport à celles des raies du sel hémimétallique. Nous avons pour cela réalisé des mélanges synthétiques de proportions connues dont nous avons enregistré le diagramme de Debye-Scherrer dans des conditions identiques.

TABLEAU IV.

 $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$ .

| $\theta$ . | $d$ .  | $I_p$ . | $\theta$ . | $d$ .  | $I_p$ . |
|------------|--------|---------|------------|--------|---------|
| 5,20.....  | 8,50   | 5       | 23,18..... | 1,9570 | 15      |
| 7,05.....  | 6,27   | 5       | 23,35..... | 1,9435 | 15      |
| 7,70.....  | 5,75   | 12      | 23,53..... | 1,9270 | 20      |
| 8,60.....  | 5,15   | 8       | 23,72..... | 1,9150 | 15      |
| 8,85.....  | 5,01   | 20      | 23,90..... | 1,9010 | 15      |
| 10,05..... | 4,415  | 95      | 24,20..... | 1,8790 | 15      |
| 10,32..... | 4,300  | 25      | 24,40..... | 1,8645 | 10      |
| 10,48..... | 4,235  | 30      | 24,80..... | 1,8365 | 10      |
| 11,55..... | 3,845  | 25      | 24,95..... | 1,8260 | 5       |
| 12,55..... | 3,550  | 75      | 25,15..... | 1,8125 | 5       |
| 12,73..... | 3,495  | 100     | 25,30..... | 1,8025 | 5       |
| 13,15..... | 3,385  | 15      | 25,45..... | 1,7925 | 20      |
| 13,23..... | 3,365  | 25      | 25,62..... | 1,7815 | 10      |
| 13,57..... | 3,285  | 20      | 25,88..... | 1,7665 | 5       |
| 13,65..... | 3,265  | 65      | 26,05..... | 1,7540 | 25      |
| 13,83..... | 3,220  | 5       | 27,00..... | 1,6965 | 5       |
| 14,18..... | 3,145  | 8       | 27,12..... | 1,6880 | 20      |
| 14,30..... | 3,120  | 65      | 27,20..... | 1,6855 | 10      |
| 14,72..... | 3,030  | 17      | 27,40..... | 1,6740 | 10      |
| 14,83..... | 3,010  | 8       | 27,90..... | 1,6460 | 5       |
| 15,15..... | 2,945  | 12      | 28,08..... | 1,6380 | 5       |
| 15,54..... | 2,875  | 30      | 28,25..... | 1,6275 | 5       |
| 15,82..... | 2,825  | 8       | 28,55..... | 1,6115 | 5       |
| 16,12..... | 2,774  | 17      | 28,75..... | 1,6015 | 10      |
| 16,80..... | 2,665  | 5       | 28,85..... | 1,5965 | 5       |
| 17,36..... | 2,582  | 30      | 29,24..... | 1,5765 | 5       |
| 17,80..... | 2,520  | 35      | 29,75..... | 1,5520 | 20      |
| 17,96..... | 2,498  | 10      | 30,02..... | 1,5395 | 10      |
| 18,04..... | 2,487  | 15      | 30,50..... | 1,5175 | 10      |
| 18,15..... | 2,473  | 35      | 30,70..... | 1,5085 | 10      |
| 18,49..... | 2,429  | 12      | 31,20..... | 1,4870 | 20      |
| 19,08..... | 2,356  | 35      | 31,50..... | 1,4740 | 10      |
| 19,62..... | 2,294  | 15      | 32,30..... | 1,4415 | 10      |
| 20,15..... | 2,236  | 17      | 33,08..... | 1,4115 | 10      |
| 20,25..... | 2,225  | 17      | 33,15..... | 1,4075 | 5       |
| 20,35..... | 2,215  | 15      | 33,55..... | 1,3935 | 5       |
| 20,45..... | 2,205  | 15      | 33,83..... | 1,3830 | 10      |
| 20,75..... | 2,174  | 5       | 34,20..... | 1,3705 | 5       |
| 20,95..... | 2,154  | 5       | 35,50..... | 1,3265 | 5       |
| 21,30..... | 2,120  | 5       | 35,90..... | 1,3135 | 5       |
| 21,60..... | 2,092  | 7       | 36,60..... | 1,2920 | 5       |
| 22,18..... | 2,040  | 10      | 37,60..... | 1,2625 | 5       |
| 22,35..... | 2,026  | 5       | 39,30..... | 1,2160 | 5       |
| 23,05..... | 1,9670 | 10      |            |        |         |

TABLEAU V.



| $\theta$ . | $d$ . | $I_r$ .  |            | $d$ . | $I_r$ . |
|------------|-------|----------|------------|-------|---------|
| 6,20.....  | 7,1   | tf       | 23,00..... | 1,971 | m       |
| 6,55.....  | 6,75  | tf       | 23,30..... | 1,947 | m       |
| 7,45.....  | 5,94  | tf       | 24,30..... | 1,872 | f       |
| 9,50.....  | 4,67  | f        | 24,60..... | 1,850 | f       |
| 9,75.....  | 4,55  | tf       | 24,85..... | 1,833 | f       |
| 10,25..... | 4,33  | tt F (1) | 25,30..... | 1,802 | f       |
| 10,35..... | 4,29  | m        | 25,55..... | 1,786 | f       |
| 12,10..... | 3,67  | m        | 25,75..... | 1,773 | tf      |
| 12,50..... | 3,56  | tf       | 26,20..... | 1,745 | tf      |
| 12,65..... | 3,515 | m        | 26,70..... | 1,714 | tf      |
| 13,15..... | 3,385 | t F (3)  | 27,65..... | 1,660 | m       |
| 13,50..... | 3,300 | tf       | 27,80..... | 1,652 | f       |
| 14,00..... | 3,180 | t F (2)  | 28,70..... | 1,604 | tf      |
| 14,35..... | 3,105 | tf       | 29,00..... | 1,589 | tf      |
| 14,65..... | 3,045 | tf       | 29,30..... | 1,574 | tf      |
| 15,00..... | 2,976 | tf       | 29,75..... | 1,552 | f       |
| 15,90..... | 2,812 | F (6)    | 30,40..... | 1,522 | f       |
| 16,25..... | 2,753 | F (4)    | 31,10..... | 1,491 | f       |
| 16,80..... | 2,665 | tf       | 32,00..... | 1,454 | f       |
| 17,00..... | 2,635 | tf       | 32,45..... | 1,435 | f       |
| 17,35..... | 2,583 | f        | 32,70..... | 1,426 | tf      |
| 17,60..... | 2,547 | F (7)    | 33,55..... | 1,394 | tf      |
| 17,75..... | 2,526 | tf       | 34,05..... | 1,376 | tf      |
| 18,85..... | 2,384 | f        | 34,85..... | 1,348 | f       |
| 18,90..... | 2,378 | f        | 35,00..... | 1,343 | f       |
| 19,25..... | 2,336 | m        | 35,10..... | 1,340 | f       |
| 19,30..... | 2,330 | m        | 35,65..... | 1,322 | tf      |
| 19,35..... | 2,325 | m        | 35,80..... | 1,317 | tf      |
| 19,80..... | 2,274 | F (5)    | 36,35..... | 1,300 | tf      |
| 20,05..... | 2,246 | m        | 36,60..... | 1,292 | tf      |
| 20,75..... | 2,174 | m        | 36,90..... | 1,283 | tf      |
| 21,10..... | 2,140 | f        | 38,70..... | 1,232 | tf      |
| 21,60..... | 2,092 | m        | 39,10..... | 1,221 | tf      |
| 22,15..... | 2,043 | tf       | 40,35..... | 1,190 | tf      |
| 22,55..... | 2,009 | tf       |            |       |         |

Les intensités des raies sont évaluées par la hauteur des pics des diffractogrammes, qui sont fins, au-dessus du fond continu qui est faible dans la région considérée.

TABLEAU VI.



| $\theta$ . | $d$ . | $I_r$ . | $\theta$ . | $d$ . | $I_r$ . |
|------------|-------|---------|------------|-------|---------|
| 4,80.....  | 9,20  | 5       | 23,30..... | 1,947 | 14      |
| 6,30.....  | 7,01  | 6       | 23,85..... | 1,905 | 9       |
| 7,70.....  | 6,60  | 18      | 24,40..... | 1,864 | 5       |
| 9,95.....  | 4,46  | 16      | 25,70..... | 1,776 | 30      |
| 10,45..... | 4,24  | 32      | 26,25..... | 1,741 | 7       |
| 11,40..... | 3,89  | 42      | 31,20..... | 1,486 | 6       |
| 12,00..... | 3,70  | 70      | 32,30..... | 1,441 | 90      |
| 12,55..... | 3,54  | 7       | 34,40..... | 1,363 | 21      |
| 13,90..... | 3,20  | 18      | 34,75..... | 1,351 | 7       |
| 14,90..... | 2,993 | 56      | 35,80..... | 1,317 | 3       |
| 15,60..... | 2,864 | 100     | 36,30..... | 1,301 | 4       |
| 16,75..... | 2,688 | 5       | 38,40..... | 1,240 | 4       |
| 17,35..... | 2,583 | 3       | 40,00..... | 1,198 | 5       |
| 18,65..... | 2,408 | 5       | 41,10..... | 1,172 | 4       |
| 19,25..... | 2,336 | 7       | 42,00..... | 1,151 | 33      |
| 20,50..... | 2,199 | 12      | 42,10..... | 1,149 | 30      |
| 21,80..... | 2,074 | 5       | 44,20..... | 1,105 | 6       |
| 22,60..... | 2,004 | 19      | 44,40..... | 1,101 | 7       |
| 23,00..... | 1,971 | 6       |            |       |         |

La figure 1 illustre bien notre méthode pour les sels de potassium. Elle schématise deux diagrammes de mélanges A et B renfermant respectivement 5 et 0,5 % de phosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Dans les mélanges, la raie la plus intense est celle de  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $\theta = 10,25$ ); elle est prise comme base ( $I_r = 100$ ). L'intensité relative de la raie la plus forte de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\theta = 11,95$ ) est sensiblement proportionnelle au pourcentage pondéral

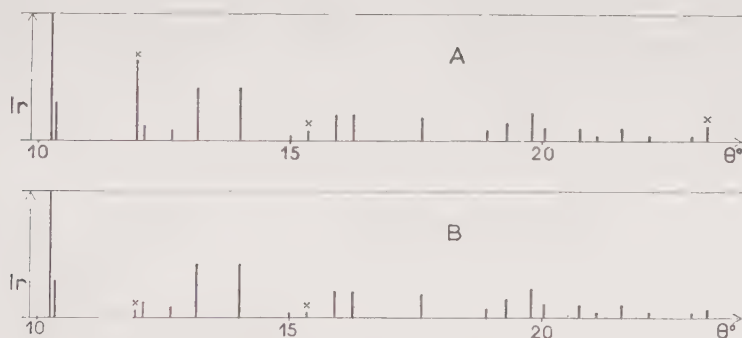


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction X  
de mélanges d'orthophosphates hémipotassique et monopotassique :

A et B contiennent respectivement 5 et 0,5 % de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

x, raies de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

de ce sel dans les mélanges; elle est de l'ordre de 60 dans un mélange à 5 %. Cette possibilité de dosage n'existe qu'avec la raie la plus intense de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Les raies suivantes dans l'ordre des intensités,  $\theta = 15,45^\circ$  et  $\theta = 23,20^\circ$ , sont sujettes à fluctuation même dans le sel pur.

Ce genre de fluctuation affecte toutes les raies de l'orthophosphate monosodique. Le tableau VII donne les intensités relatives des quelques raies les plus intenses de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  dans deux mélanges de ce sel avec le phosphate hémisodique  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$ , la raie principale de ce dernier servant de base ( $\theta = 12,73^\circ$ ;  $I_r = 100$ )

TABLEAU VII.

|            |             |      |       |       |       |
|------------|-------------|------|-------|-------|-------|
|            | 0.....      | 11,3 | 13,25 | 14,00 | 16,55 |
| Pour 5,4 % | $I_r$ ..... | 10   | 16    | 9     | 22    |
| Pour 8 %   | $I_r$ ..... | 16   | 31    | 13    | 12    |

Il est à noter que des fluctuations de cet ordre se retrouvent si l'on compare les données des différents auteurs sur le diagramme de diffraction du phosphate monosodique pur, l'ordre des différentes raies principales changeant d'une publication à l'autre. Avec les sels de sodium le « dosage » est donc exclu. Mais la possibilité de détection qualitative subsiste. Lorsque des raies de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  commencent à apparaître dans le diagramme d'un mélange, sa teneur est inférieure à 1 %.

Cette méthode de contrôle par radiocristallographie a été très utile d'une part pour dresser le tableau des raies caractéristiques des deux phosphates  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$ , d'autre part, combinée à l'analyse chimique, pour mettre au point la méthode de préparation que nous préconisons pour ces deux sels. En particulier : emploi d'un excès d'acide phosphorique suffisant pour éviter la cristallisation du phosphate  $\text{MH}_2\text{PO}_4$ , comme première phase solide dont on ne peut pratiquement plus se débarrasser — extraction de l'excès d'acide par l'éther à  $20^\circ\text{C}$ .

Signalons que les sels hémimétalliques ne s'obtiennent pas par addition d'un solvant miscible à l'eau (alcool, cétone) à une solution concentrée de sel hémimétallique ou à un mélange limpide, en proportion quelconque, d'acide phosphorique et de sel  $\text{MH}_2\text{PO}_4$ . C'est toujours ce dernier qui précipite.

*Remarque.* — Tous les orthophosphates anhydres examinés, sauf les sels héli- et monopotassique, sont hygroscopiques, aussi les plus grandes précautions ont été prises pour leur mise en œuvre : toutes les manipulations les concernant — broyage, tamisage, préparation d'échantillons — sont effectuées en boîte à gants dont l'atmosphère est séchée sur anhydride phosphorique. Ils sont conservés en atmosphère sèche et avant emploi, ils sont chauffés à une température supérieure à celle qui suffit pour l'obtention du sel anhydre mais inférieure à celle où intervient leur décomposition propre.

### III. — ÉTUDE PONDÉRALE DE LA FIXATION DU GAZ CHLORHYDRIQUE PAR LES ORTHOPHOSPHATES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

#### 1. Mode opératoire.

Nous préparons le gaz chlorhydrique suivant une méthode décrite par Sweeney [24] et utilisée par Avinens [1]. Le gaz est séché, suivant le cas, sur chlorure de calcium anhydre en granulé ou sur anhydride phosphorique, et conservé en présence du même desséchant dans un récipient en verre de 6 à 8 l de capacité, le remplissage se faisant après purge du récipient sous vide.

La réaction s'opère dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup> à fond plat et col rodé. Une tubulure à rodages et robinet, montée sur le col du ballon, permet sa fermeture après remplissage et son raccordement soit au vide, soit à la réserve de gaz chlorhydrique; la tubulure de raccordement entre ballon et réserve peut être purgée sous vide pour éliminer les condensations dues à l'humidité atmosphérique.

Le ballon muni de sa tubulure est pesé vide d'air. Puis on y introduit 3 à 5 g de phosphate de granulométrie contrôlée. Le ballon et son contenu sont chauffés sous vide entretenu, pendant une heure environ à la température indiquée au chapitre précédent pour chaque phosphate. Une nouvelle pesée après refroidissement indique la quantité de phosphate mis en œuvre.

Le ballon est raccordé à la réserve de gaz chlorhydrique; à intervalles de temps réguliers, il est détaché puis pesé après y avoir fait le vide. L'augmentation de poids correspond à la quantité de gaz chlorhydrique fixée par la masse connue de phosphate. Il a été vérifié que la quantité de gaz fixée par la graisse des différents rodages était négligeable vis-à-vis des quantités fixées par les sels mis en œuvre.

Les produits dont la fixation est arrêtée pour étude sont dosés pour contrôler leur teneur en ion chlorure, après un tamisage en boîte sèche, nécessaire pour homogénéiser les différentes parties de l'échantillon.

#### 2. Résultats.

Nous exprimons la composition globale des produits de la réaction en moles de gaz chlorhydrique fixées par mole de phosphate mis en œuvre. Ce rapport molaire, qui ne peut représenter autre chose qu'une composition globale déterminée pondéralement, est symbolisé par  $m$  tout au long de notre travail.

## a. PHOSPHATES NEUTRES.

— *Phosphate trisodique.* — La réaction du gaz HCl sur  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  anhydre est relativement lente. Elle s'arrête toujours pour  $m = 3$ . Dans les cas les plus favorables, cette limite n'a été atteinte qu'au bout de 2 à 3 semaines, lorsqu'on opère aux environs de  $25^\circ\text{C}$  avec du gaz chlorhydrique séché sur chlorure de calcium. Certains essais dans les mêmes conditions ont duré plus d'un mois. Mais alors ce sont toujours les dernières fractions de gaz HCl qui se fixent difficilement. Dans l'ensemble, des masses réactionnelles de rapport  $m = 2,5$  environ s'obtiennent en une semaine. Il est à noter que pour  $m > 2,5$ , non seulement la fixation se fait de plus en plus lentement, mais intervient aussi un dégazage de plus en plus rapide quand on vide le ballon avant pesée, ce qui entraîne chaque fois la perte d'une fraction du gaz fixé. On a ralenti ce dégazage en refroidissant le ballon dans le mélange glace-sel avant de le vider.

Aucune singularité (ou irrégularité) ne marque d'une manière reproductible la vitesse de fixation du gaz HCl sur la courbe composition-temps (*fig. 2*).

La poudre tend à s'agglomérer en cours de réaction surtout si l'on n'a pas pris la précaution d'une dernière déshydratation de l'échantillon à chaud sous vide avant réaction de HCl. En général, la prise en masse se termine pour  $m$  compris entre 1 et 2, mais elle commence certaines fois dès la mise en contact avec HCl. Les produits agglomérés se pulvérisent assez facilement jusque vers  $m = 2,5$ , simplement en tapotant le ballon, et redonnent toujours une poudre par simple trituration. L'agglomération d'un produit repulvérisé se produit très rapidement quand il est remis en contact avec HCl. Mais nous n'avons jamais constaté de différence notable entre les vitesses de fixation d'un échantillon bien pulvérulent et celles d'un échantillon aggloméré.

Pour les échantillons dont le rapport molaire dépasse notablement  $m = 2,5$ , il n'y a plus possibilité de pulvérisation. A la sortie du ballon, la masse apparaît compacte et plastique. Abandonnée à l'air elle se ramollit.

*Remarque.* — Avec des poudres bien séchées, nous avons observé au début de la réaction, parallèlement à la fixation irréversible à  $25^\circ\text{C}$ , une adsorption d'apparence importante; le gaz adsorbé est libéré très vivement lors du vidage avant pesée. Ce phénomène disparaît en général pour  $m$  compris entre 1,2 et 2. Sur un échantillon de 5,5 g ayant fixé 2,07 g de HCl, ce qui correspond à la composition  $m = 1,65$ , nous avons constaté entre les dégazages à la température de l'azote liquide et à celle du laboratoire une différence de 0,026 g de HCl correspondant donc à du gaz adsorbé; on voit que malgré la vivacité avec laquelle le phénomène se manifeste, les quantités adsorbées sont relativement faibles par rapport

à celles fixées; ces dernières atteignent en effet 88 % de la masse initiale en fin de réaction pour  $m = 3$ ;

— *Phosphate tripotassique.* — Comme le phosphate neutre de sodium, ce sel de potassium anhydre fixe du gaz chlorhydrique avec une limite correspondant au rapport molaire  $m = 3$ , dans des délais comparables en général.

Comme précédemment on ne note pas de variation notable et reproductible de la vitesse de fixation du gaz HCl en cours de réaction, si ce n'est le ralentissement important qui apparaît au-delà de  $m = 2,5$ . A partir de cette dernière composition, la masse réactionnelle commence à dégazer sous vide à la température ambiante.

Ici aussi les échantillons bien secs fixant du gaz HCl soigneusement séché donnent lieu à une adsorption avec dégazage rapide sous vide. Les quantités adsorbées sont du même ordre de grandeur qu'avec le sel de sodium : un échantillon de 6,8 g ayant déjà fixé 0,18 g de HCl adsorbe 0,025 g de gaz. Les quantités adsorbées sont faibles ici aussi par rapport aux quantités totales fixées qui pour  $m = 3$  sont de 50 % environ de la masse initiale; avec le sel de potassium, le phénomène est aussi net qu'avec le sel de sodium, mais il disparaît en général plus tôt, pour des valeurs de  $m$  comprises entre 0,7 et 1,2.

Les échantillons de phosphate tripotassique ont eux aussi tendance à s'agglomérer, plus que ceux du sel de sodium et plus tôt, quelquefois même dès le début de la réaction, et la pulvérisation par agitation ou secousses s'est souvent révélée moins facile. Comme dans le cas précédent, les échantillons ayant atteint un rapport molaire supérieur à 2,5 donnent une masse compacte et assez molle qui ne se prête pas au broyage.

Par ailleurs, au départ, si le séchage n'est pas poussé au maximum, la fixation se déroule très rapidement avec fort échauffement; on atteint des valeurs avoisinant  $m = 2$  en quelques heures, avec prise en masse de l'échantillon qui est alors solidement aggloméré; seul un broyage permet de le réduire en poudre. Même dans ces cas d'action brutale avec prise en masse, la réaction se poursuit ensuite à peu près aussi facilement que dans le cas d'échantillons restés pulvérulents. Quand cela s'est révélé nécessaire, nous avons ralenti la réaction en agitant la poudre et en plongeant le ballon dans un thermostat.

#### b. PHOSPHATES ACIDES.

Les sels neutres fixant 3 moles de gaz chlorhydrique, soit une parcation monovalent, nous avons étudié à titre de comparaison le comportement des sels di- et monométalliques.

— Les phosphates disodique et dipotassique anhydres fixent le gaz chlorhydrique dans les mêmes conditions que les sels neutres. La limite

de la réaction correspond à  $m = 2$ . Pas plus que dans le cas des sels neutres les courbes de fixation ne présentent d'accident notable et reproductible. On observe la même succession de phénomènes : adsorption sur la poudre au cours des premiers stades de la fixation, puis agglomération de l'échantillon, souvent totale, avant  $m = 1$  mais cependant sans ralentissement de la fixation et enfin, au-delà de  $m = 1,5$ , départ sous vide du gaz fixé; comme pour le sel neutre la masse finale est compacte et molle. Avec du sel dipotassique insuffisamment sec, la réaction s'emballa au départ, avec fort dégagement de chaleur comme avec le sel neutre.

— Les sels monométalliques anhydres fixent eux aussi le gaz chlorhydrique dans des conditions analogues; la fixation est rapide, le point final correspond à  $m = 1$ ; l'agglomération presque immédiate donne un produit d'aspect pâteux, puis une masse fluide presque liquide et transparente qui dégaze fortement sous vide.

Les sels acides fixent donc eux aussi une mole de gaz chlorhydrique par cation alcalin présent au départ.

### 3. Facteurs influant sur la vitesse de la réaction hétérogène gaz chlorhydrique-phosphate alcalin.

En opérant à la même température avec des échantillons d'un phosphate donné, provenant d'une même préparation (calcination, broyage et tamisage), dont nous plaçons des poids sensiblement égaux, dans des récipients de même forme et même volume, raccordés à la même réserve de gaz chlorhydrique, nous avons relevé des vitesses de fixation de gaz chlorhydrique très voisines jusqu'en fin de réaction. Par contre pour des expériences menées, soit à des dates différentes pour un même échantillon de phosphate, soit avec des phosphates provenant de préparations différentes, soit avec des réserves de gaz différentes, alors que toutes les opérations préparatoires nous semblaient effectuées dans les mêmes conditions, nous n'avons jamais obtenu de courbes de fixation identiques entre elles; les vitesses varient dans des proportions très importantes et les deux courbes de fixation que nous donnons (*fig. 2*) ne représentent que le comportement moyen d'un échantillon en présence de chlorure de calcium d'une part, et d'anhydride phosphorique d'autre part.

Dans ces conditions, nous ne pouvons formuler qu'une appréciation qualitative sur l'influence des différents facteurs modifiant la vitesse de fixation.

#### a. TEMPÉRATURE.

Le gaz chlorhydrique agit dans un domaine de température assez large. Des essais systématiques ont été conduits avec les phosphates

de potassium entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+160^{\circ}\text{C}$ , le gaz chlorhydrique étant séché sur anhydride phosphorique. La vitesse de fixation semble présenter un maximum assez aplati vers  $70$  à  $80^{\circ}\text{C}$ , mais au-dessus de cette température la vitesse reste notable et ne diminue que lentement; faible au-dessous de  $40^{\circ}\text{C}$ , elle n'est pas encore nulle à  $-20^{\circ}\text{C}$ . L'influence de la température dans le cas de gaz séché sur chlorure de calcium est beaucoup moins nette.

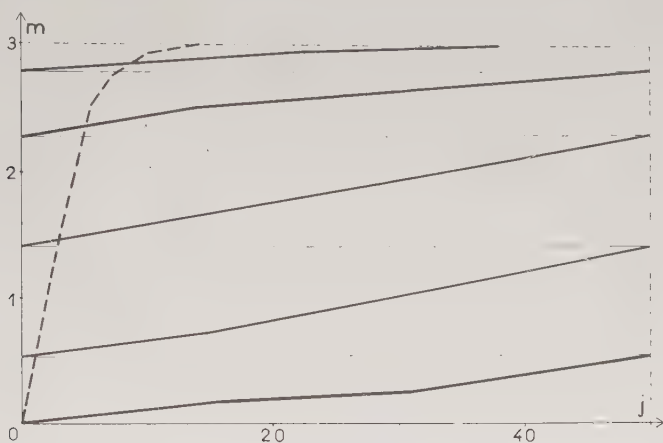


Fig. 2. — Cinétique de la fixation de 3 moles de gaz  $\text{HCl}$  par une mole de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;

En tirets : gaz séché sur chlorure de calcium,

En trait plein : gaz séché sur anhydride phosphorique.

#### b. PRESSION DU GAZ CHLORHYDRIQUE.

L'influence de la pression est surtout sensible vers la fin de la fixation, dans la zone où les phosphates reperdent facilement le gaz fixé. Quelques essais effectués sous une pression de l'ordre de 1000 torrs ont montré qu'en moyenne les réactions sont plus rapides que sous une pression de 760 torrs. Une élévation de la pression favorise certainement les réactions mais de façon modérée seulement, du moins dans la zone accessible avec un appareillage en verre.

#### c. NATURE DU CATION ALCALIN.

Il semble que les vitesses soient en moyenne un peu plus fortes pour les phosphates de potassium. La différence la plus notable semble être la possibilité d'emballement de la réaction accompagné d'échauffement qui ne se produit qu'avec les sels de potassium.

#### d. TAUX D'HUMIDITÉ RÉSIDUELLE.

Toutes conditions expérimentales étant dans la mesure du possible identiques par ailleurs, nous avons soumis des phosphates alcalins anhydres à l'action du gaz chlorhydrique séché avec des agents différents. Dans chaque cas, le même desséchant est employé lors de la préparation du gaz puis pour sa conservation. Le gaz est stocké plusieurs jours avant son utilisation pour que sa teneur en humidité puisse être considérée comme fixe au début des expériences.

Dans une première série d'essais, nous avons utilisé du chlorure de calcium anhydre en granulés, puis dans une deuxième série de l'anhydride phosphorique en poudre.

L'expérience a montré qu'en moyenne la réaction était au moins dix fois plus lente en présence d'anhydride phosphorique qu'en présence de chlorure de calcium. Ainsi avec  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , deux essais conduits sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  jusqu'à  $m = 2,9$  ont demandé l'un huit mois l'autre six, au lieu de dix à douze jours sur  $\text{CaCl}_2$  sec; avec  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  quatre mois au lieu de dix à quinze jours respectivement. Avec  $\text{K}_3\text{PO}_4$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , on arrive à  $m = 1$  au bout de quatre à six mois seulement à  $20^\circ\text{C}$  dans certains cas, dans d'autres la fin de la réaction demande six à sept mois, au lieu de dix jours seulement dans les meilleurs cas pour  $\text{CaCl}_2$ , vingt à trente jours dans les cas les plus défavorables. Cette différence de vitesse suivant qu'on opère sur chlorure de calcium ou sur anhydride phosphorique est de beaucoup supérieure aux fluctuations pourtant déjà importantes qu'on rencontre dans une même série.

Tous les cas d'emballement constatés au début de la réaction avec les sels de potassium, et qui sont indépendants du desséchant utilisé, proviennent d'un défaut de séchage du sel mis en œuvre, la chauffe préalable sous vide ayant été omise. Comme les phosphates considérés sont hygroscopiques, il se peut qu'ils retiennent parfois des traces, variables, d'humidité. Cela permet d'expliquer les fluctuations constatées dans la vitesse de réaction avec un même desséchant. Il ne suffit donc pas de mettre en œuvre des sels anhydres, il faut encore que ces sels soient bien secs.

Rappelons qu'Avinens [1], dans son étude sur les sulfates alcalins, avait reconnu le rôle prépondérant de la teneur résiduelle en humidité du gaz parmi les facteurs influant sur la vitesse de la réaction étudiée. Nous constatons de plus que des traces d'eau apportées par le solide mis en œuvre jouent un rôle similaire.

#### 4. Conclusion.

Les phosphates neutres de potassium et de sodium réagissent lentement avec le gaz chlorhydrique en donnant jusqu'à  $m = 2,5$  des produits solides; au-delà de cette composition la vitesse de fixation diminue,

l'échantillon se transforme en une masse compacte de plus en plus molle et qui perd du gaz sous vide d'autant plus facilement qu'on est plus près du terme de la réaction qui survient pour  $m = 3$  ( $m$  = nombre de moles de gaz HCl fixées par mole de phosphate mis en œuvre).

L'action du gaz chlorhydrique sur les phosphates acides alcalins est similaire, le nombre de moles de gaz fixées étant égal au nombre de cations du phosphate mis en œuvre.

La réaction se produit dans un domaine de température assez large, avec une vitesse de fixation maximale aux environs de  $75^{\circ}\text{C}$ ; de part et d'autre du maximum, la vitesse diminue plus vite par abaissement que par élévation de température.

En plus des différents facteurs usuels influant sur la vitesse dans le cas des réactions du type solide-gaz, les traces d'humidité, apportées tant par le gaz chlorhydrique que par le phosphate mis en œuvre, semblent jouer un rôle prépondérant. En mettant en œuvre des solides bien secs, la vitesse de la réaction est en moyenne dix fois plus grande avec du gaz séché sur chlorure de calcium qu'avec du gaz séché sur anhydride phosphorique. Mais dans les cas extrêmes la durée de fixation de la même quantité de gaz peut passer de moins d'une heure avec un échantillon et un gaz gardant une certaine humidité résiduelle, à presque une année si sel et gaz sont soigneusement desséchés.

#### IV. — ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PRODUITS OBTENUS AU COURS DE LA FIXATION DU GAZ CHLORHYDRIQUE PAR LES PHOSPHATES.

Le produit final de la réaction entre les phosphates neutres et le gaz chlorhydrique possède une composition globale correspondant à la formule  $\text{M}_3\text{PO}_4, 3\text{HCl}$  soit  $m = 3$ . Nous avons enregistré au diffractomètre à compteur les diagrammes Debye-Scherrer d'une série de produits dont le rapport molaire s'étage de 0 à 3, par bonds de 0,5 en général.

##### 1. Mise en évidence de la formation de chlorure.

Les diffractogrammes enregistrés contiennent tous le diagramme du chlorure. L'intensité de ses raies de diffraction augmente d'une manière continue de  $m = 0,5$  à  $m = 3$ , et elle est sensiblement proportionnelle à la valeur du rapport molaire  $m$  pour des paramètres d'enregistrement constants d'un échantillon à l'autre. Pour  $m > 0,5$ , les raies du chlorure sont systématiquement les plus intenses des diagrammes. On a souvent un rapport d'intensité supérieur à dix entre les premières raies du chlorure et celles des autres phases.

## 2. Disparition du phosphate initial.

L'intensité du diagramme du phosphate initial décroît rapidement quand la valeur de  $m$  augmente. La présence du phosphate de départ est encore bien nette pour  $m = 0,5$ ; à cette composition l'intensité de ses raies principales correspond sensiblement à celle du chlorure déjà formé. Pour  $m = 1$ , l'intensité devient faible et, si, sur certains diagrammes le phosphate initial peut encore être décelé, sur d'autres il est difficile à identifier. Mais il semble que des traces de ce sel peuvent se maintenir dans des mélanges admettant un rapport  $m$  supérieur à 1. Ce n'est guère que pour  $m > 2$  qu'on est sûr de ne plus en trouver.

### *Remarques.*

a. Dans les paragraphes qui suivent nous donnons, en fonction de la composition de la masse réactionnelle, les résultats de l'étude par diffraction X des produits obtenus à partir de chaque phosphate. Toutefois, compte tenu des indications déjà données ci-dessus et pour alléger l'exposé, nous ne mentionnerons ni le chlorure ni le phosphate de départ parmi les phases identifiées.

b. Contrairement à ce qui a été constaté dans le cas des sulfates, nous n'avons pas noté de différences, ni dans l'intensité des pics, ni dans la nature des phases décelées, entre les diffractogrammes de produits ayant réagi avec du gaz chlorhydrique séché d'une part sur chlorure de calcium, d'autre part sur anhydride phosphorique.

## 3. Orthophosphate tripotassique.

### a. MÉLANGES DE COMPOSITION GLOBALE VOISINE DE $m = 0,5$ ET 1.

Pour  $m = 0,5$  aucune phase cristalline nouvelle n'apparaît, sauf dans un cas unique où nous avons noté la présence de quelques raies de très faible intensité que nous n'avons pas pu attribuer.

Pour la composition  $m = 1$ , la plupart des échantillons ne présentent que quelques raies trop faibles et trop mal formées pour pouvoir leur attribuer une appartenance : aucune phase nouvelle n'apparaît distinctement.

Sur des échantillons ayant fixé HCl vers 80°C, ou conservés un certain temps en atmosphère sèche, on note l'apparition de deux ou trois pics, ( $d = 3,03 - 2,96 - 2,73$ ) qui pourraient correspondre à des raies principales de  $K_2HPO_4$ . Il en est de même après hydratation ménagée suivie de déshydratation. Notons que de toute manière  $K_2HPO_4$  se prête mal à l'identification radiocristallographique, même à l'état pur.

Par conséquent, au cours de cette première phase de l'action du gaz chlorhydrique, il y a disparition du phosphate neutre de potassium

initial et formation de chlorure de potassium et peut-être de phosphate dipotassique.

Si cette réaction était totale, pour  $m=1$  elle devrait s'écrire, en tenant compte des résultats de l'étude pondérale :



Or, pour cette valeur de  $m$ , quelques diffractogrammes révèlent la présence de phosphate tripotassique en proportion non négligeable. Il faut donc admettre la formation de phosphates plus « acides » que  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  qui passent inaperçus.

*b. MÉLANGES DE COMPOSITION GLOBALE  $m=1,5$  ET  $m=2$ .*

— Pour les produits de composition  $m=1,5$  fraîchement préparés, le diffractogramme ne permet de déceler aucune phase nouvelle; seuls apparaissent quelques très faibles pics mal formés et non identifiés.

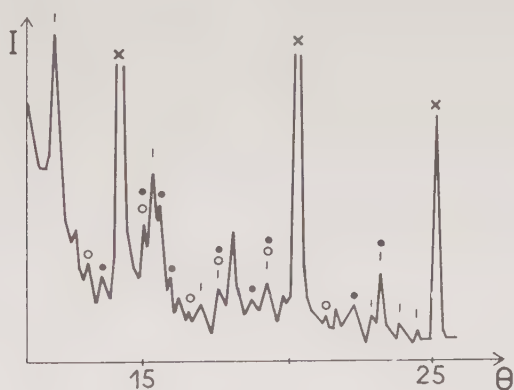


Fig. 3. — Diffractogramme X d'un mélange obtenu par fixation de 1,5 mole de HCl gaz par une mole de  $\text{K}_3\text{PO}_4$   
 /, KCl; ●,  $\text{K}_2\text{PO}_4$ ; ○,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; |,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Par contre pour les produits ayant été conservés environ 18 mois en atmosphère sèche, le système de pics du phosphate monopotassique, bien que très faible, se prête à l'identification. La figure 3 en donne un exemple. On y décèle ce phosphate, en plus du chlorure et du phosphate neutre initial dont le système de pics est très affaibli. Il y a aussi quelques raies qui pourraient correspondre au sel dipotassique. Sur les diagrammes d'autres échantillons, le sel dipotassique n'apparaît pas du tout et l'on trouve parfois quelques pics supplémentaires faibles et trop peu reproductibles pour être attribués.

Tous les traitements (chauffe, hydratation) essayés sur les mélanges de cette composition amènent la disparition des dernières traces du phosphate tripotassique initial et une très nette amélioration du diagramme du sel monopotassique; par contre le sel dipotassique ne se manifeste pas davantage.

— Quand  $m = 2$ , la phase qui apparaît le plus souvent est  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , mais quelquefois très faiblement. Avec plusieurs échantillons aucune phase cristallisée n'a pu être décelée hormis le chlorure (*fig. 4*). Un échantillon semblait renfermer, en plus du phosphate monopotassique, du phosphate hémipotassique  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ .

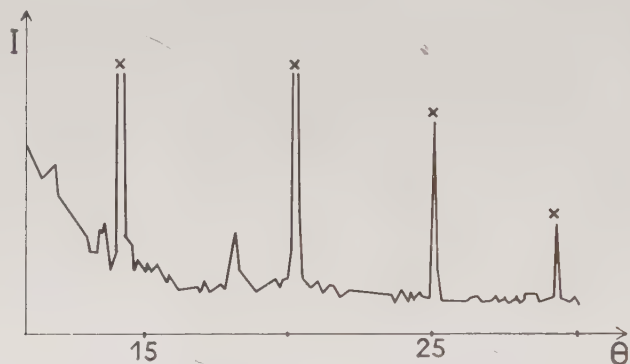


Fig. 4. — Diffractogramme X d'un mélange obtenu par fixation de 2 moles de HCl gaz par une mole de  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ; mélange fraîchement préparé.  
x, KCl.

Par vieillissement en vase clos et en atmosphère sèche on constate (*fig. 5*) une très nette amélioration du diagramme de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ou même son apparition, et la disparition de tout autre diagramme de phosphate sauf dans un cas où celui de  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  s'est maintenu; un séjour à l'atmosphère du laboratoire sans variation de poids décelable favorise aussi la mise en place du diagramme de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Dans l'intervalle de composition compris entre  $m = 1$  et  $m = 2$  on peut donc conclure à la formation de phosphate monopotassique  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Le phosphate dipotassique  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , toujours difficilement perceptible, ne se manifeste sûrement plus pour  $m = 2$ .

En conformité avec les résultats pondéraux, on peut écrire :



lorsque les produits de réaction ne renferment que du chlorure et du phosphate  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Mais les intensités respectives des diagrammes X

de ces deux sels ne correspondent pas à leurs teneurs probables dans le mélange admettant  $m = 2$ .

Il paraît vraisemblable que du phosphate dipotassique se forme transitoirement avant le phosphate monopotassique. Toutefois, la présence

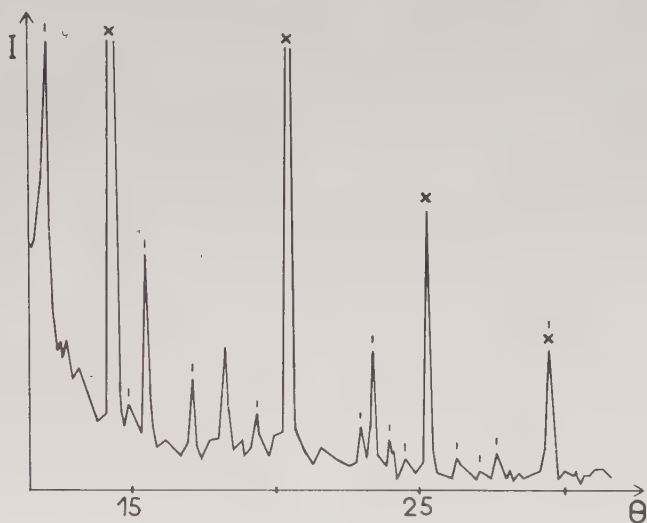


Fig. 5. — Diffractogramme X d'un mélange obtenu par fixation de 2 moles de HCl gaz par une mole de  $K_3PO_4$ ; mélange conservé 18 mois en atmosphère sèche.

x, KCl; |,  $KH_2PO_4$ .

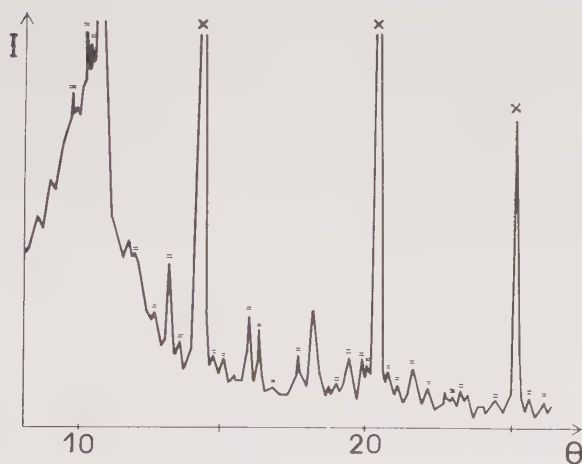


Fig. 6. — Diffractogramme X d'un mélange obtenu par fixation de 2,5 moles de HCl gaz par une mole de  $K_3PO_4$ .

x, KCl; =,  $KH_2(PO_4)_2$ .

du phosphate  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ , plus « acide » que  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , dans un petit nombre d'échantillons de rapport  $m = 2$  examinés donne à penser qu'une partie du système y a dépassé le stade  $m = 2$  et qu'une autre n'a pas encore atteint ce stade.

c. MÉLANGES DE COMPOSITION GLOBALE TELLE QUE  $2 < m < 2,5$ .

Les échantillons correspondant à la composition  $m = 2,5$  sont bien pulvérulents ou faciles à broyer lorsqu'ils sont agglomérés. Leur diffractogramme présente en général les raies faibles mais assez nettes de l'orthophosphate hémipotassique  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$  (fig. 6).

Par vieillissement des échantillons en récipient clos et atmosphère sèche, la qualité des diffractogrammes s'améliore nettement sans modification des phases présentes.

Lorsque  $m$  passe de 2 à 2,5, les résultats de l'étude pondérale et de l'analyse radiocristallographique sont convenablement représentés par la réaction



Les produits de réaction apparaissent diphasés pour  $m = 2$  et pour  $m = 2,5$ , et triphasés pour  $2 < m < 2,5$ .

d. MÉLANGES DE COMPOSITION GLOBALE COMPRISE ENTRE  $m = 2,5$  ET  $m = 3$ .

Nous avons signalé dans le chapitre précédent que lorsque  $m$  dépasse 2,5, le produit de réaction est une masse plastique de plus en plus molle à mesure que  $m$  tend vers 3 (fin de la réaction). La qualité des diagrammes X laisse à désirer. Elle est toutefois suffisante pour y reconnaître, à côté de celui du chlorure, le système de raies très affaibli du phosphate hémipotassique quand  $m$  est un peu supérieur à 2,5. Quand  $m$  approche de 3, la seule phase cristalline qui subsiste est le chlorure.

Compte tenu de ce qui précède, où pour  $m$  croissant à partir de 0, les produits de réaction renferment des phosphates de plus en plus « acides », nous sommes amenés à envisager, au cours de ce dernier stade, la formation d'acide orthophosphorique suivant la réaction



En effet sa formation nécessite stœchiométriquement la fixation de trois moles de gaz chlorhydrique par mole de phosphate neutre, et, à la température ambiante, son état habituel est l'état liquide par suite de surfusion. Par ailleurs le phosphate hémipotassique est soluble dans un excès d'acide phosphorique ce qui explique facilement le ramollisse-

ment très rapide des produits de la réaction ainsi que la dégradation subite du diagramme de  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  quand le rapport molaire dépasse 2,5.

La réaction ci-dessus est totale si la pression de gaz chlorhydrique est suffisante pour empêcher la réaction inverse.

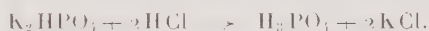
#### 4. Orthophosphates mono- et dipotassique.

Les rayons X n'ont pas permis de mettre en évidence de façon indiscutable la formation des orthophosphates mono- et surtout dimétallique par action de gaz chlorhydrique sur le phosphate tripotassique. Nous avons recherché une confirmation indirecte de leur intervention en soumettant des échantillons de ces sels à l'action du gaz chlorhydrique et en établissant les diagrammes Debye-Scherrer des produits de réaction.

##### a. PHOSPHATE DIPOTASSIQUE.

On note parallèlement à la disparition progressive du système de raies de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , l'apparition de celui de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , puis son remplacement par celui de  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Les diagrammes des phases formées sont peu intenses comme au départ du phosphate tripotassique. La disparition du diagramme du sel hémipotassique correspond ici aussi au passage de l'état pulvérulent à l'état pâteux, la masse étant de plus en plus molle à l'approche du terme de la réaction où seul le chlorure subsiste comme phase cristalline.

Au total, la réaction s'écrit donc :



Le phosphate monopotassique puis le phosphate hémipotassique se forment transitoirement.

##### b. PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE.

La formation de phosphate hémipotassique  $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  est très nette. Mais rapidement la masse réactionnelle devient visqueuse, presque limpide et se présente comme de l'acide orthophosphorique.

En conclusion, cette étude, avec mise en œuvre des sels mono- et dimétallique, confirme les résultats obtenus à partir du phosphate tripotassique.

#### 5. Orthophosphates de sodium.

Les diffractogrammes enregistrés ne sont pas de meilleure qualité qu'avec les sels de potassium, les phénomènes observés sont comparables. Nous ne mentionnerons donc que les faits les plus marquants et nous insisterons sur les différences.

La teneur en chlorure s'accroît conjointement à la disparition du phosphate initial dont les dernières fractions relativement nettes subsistent jusqu'au-delà de  $m = 2$ , donc plus longtemps que dans le cas du sel de potassium.

Ici encore le diagramme du phosphate dimétallique est toujours très mauvais lorsqu'il apparaît, ce qui est d'ailleurs rare.

Le sel monométallique n'apparaît pas systématiquement mais son diffractogramme est assez net et s'améliore facilement, par exemple en chauffant modérément, vers  $75^{\circ}\text{C}$ .

Le sel hémimétallique ne présente jamais de pics très intenses mais il est facilement identifiable et son diagramme apparaît souvent bien avant la composition moyenne  $m = 2,5$  qui lui correspond.

De plus à une composition donnée pour  $m < 2,5$ , on observe, d'un échantillon à l'autre, une grande dispersion dans les résultats de cette étude, et au sein d'un même échantillon on détecte des mélanges de phases variables. Nous avons observé par exemple la présence simultanée du phosphate neutre initial et de sel hémisodique. Tout cela amène à supposer un sérieux enchevêtrement des différentes étapes intermédiaires possibles. Une preuve supplémentaire en est fournie par le fait qu'il est indispensable de procéder à une homogénéisation par tamisage des mélanges réactionnels pour que les dosages de chlorure des différentes prises d'essai d'un même mélange concordent. L'écart maximal observé est de 0,1 mole de HCl, ce qui est notable.

Dans les produits de réaction dont la composition correspond à  $m = 2,5$ , les seules phases décelées par diffraction X sont le chlorure et le phosphate hémisodique. A ce stade le degré d'avancement de la réaction semble donc assez homogène. Le produit est d'ailleurs bien pulvérulent, ce qui exclut la présence d'acide orthophosphorique. Par contre, dès que  $m$  dépasse 2,5, on retrouve des masses visqueuses comparables à celles formées avec les sels de potassium dans le même intervalle de composition globale.

*Remarque.* — Les produits de réaction dont la composition correspond à  $m = 2,8$  ou 2,9 possèdent un diffractogramme qui ne renferme pas le système de pics du sel hémisodique  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$ , mais une série de pics fins et assez intenses qui n'ont pas pu être attribués à une phase connue. D'après les valeurs de  $m$ , il devrait s'agir d'un phosphate plus « acide » que le sel hémisodique.

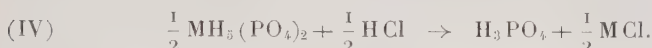
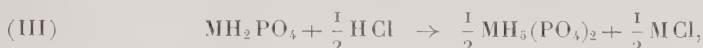
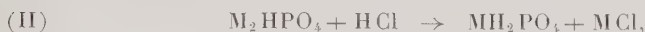
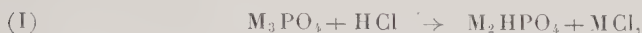
Les essais de cristallisation d'un grand nombre de mélanges d'acide phosphorique et de phosphate monosodique, de plus en plus riches en acide, n'ont fourni que du phosphate hémisodique. Nous n'avons pas retrouvé de la sorte la phase recherchée qui se caractérise comme suit :

TABLEAU VIII.

|                |      |     |     |      |      |      |      |
|----------------|------|-----|-----|------|------|------|------|
| $\theta$ ..... | 4,4  | 4,8 | 6,3 | 9,5  | 11,8 | 12,6 | 14,4 |
| $d$ .....      | 10,0 | 9,2 | 7,0 | 4,65 | 3,75 | 3,53 | 3,09 |
| $I_r$ .....    | 10   | 100 | 30  | 20   | 20   | 50   | 100  |

## 6. Conclusion.

Compte tenu des résultats de l'étude pondérale du chapitre précédent, l'analyse radiocristallographique des produits formés à mesure que la réaction entre gaz HCl et phosphate trimétallique progresse permet d'envisager le processus suivant avec les sels de sodium et ceux de de potassium :



Deux groupes sont à considérer. Les réactions (I), (II) et (III) correspondent à la production des mélanges pulvérulents, la réaction (IV) à celle d'une masse visqueuse constituée à la limite d'acide phosphorique et de chlorure. Cette distinction correspond d'ailleurs aussi au ralentissement de la réaction signalé au chapitre III.

Avec les sels de potassium, les deux premiers stades (I) et (II) chevauchent partiellement mais la réaction (III) semble pouvoir être isolée. Avec les sels de sodium, les trois premiers stades s'enchevêtrent; mais la transformation totale du phosphate trisodique en un mélange de phosphate hémisodique et de chlorure peut être obtenue avant que de l'acide phosphorique ne soit formé.

Les résultats de la diffractométrie X sont peu concluants en ce qui concerne la formation du phosphate dimétallique [stade (I)]. L'identification des autres phosphates est nette. Mais dans l'ensemble, l'intensité de leur diffractogrammes respectifs, par rapport à celui du chlorure, est très faible. Un vieillissement des échantillons dans des conditions convenables apporte une amélioration, sans doute en favorisant une meilleure cristallisation. Mais il ne saurait être question de déterminer les proportions des phases présentes dans un produit de réaction à l'aide de son diffractogramme.

Les phosphates di- ou monométalliques comme les sels trimétalliques, réagissent avec le gaz chlorhydrique en donnant d'abord un mélange pulvérulent constitué à la limite de phosphate hémimétallique  $MH_n(PO_4)_2$

et de chlorure. La réaction s'arrête quand tout le phosphate mis en œuvre est transformé en acide orthophosphorique et chlorure.

Le fait que les phosphates dimétalliques en particulier réagissent avec  $\text{HCl}$  gaz et donnent finalement les mêmes produits que les autres orthophosphates laisse envisager qu'ils devraient se former transitoirement selon (I). Nous reviendrons sur ce point au chapitre VI.

Signalons une différence entre sels de sodium et de potassium. Le phosphate hémipotassique donne acide et chlorure sans intervention d'une autre phase cristalline. Avec le sel hémisodique, une nouvelle phase se manifeste transitoirement, qui n'a pas pu être identifiée et qui n'a pas été retrouvée dans la suite de notre travail.

#### V. — ACTION DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE SUR LES CHLORURES DE SODIUM ET DE POTASSIUM.

On connaît depuis longtemps l'attaque des chlorures alcalins par l'acide phosphorique qui donne gaz chlorhydrique et phosphates « acides ». Dans le cas du potassium, cette réaction est utilisée industriellement pour la fabrication d'orthophosphate monopotassique qui est un engrais apprécié, aussi a-t-elle fait l'objet d'un grand nombre de brevets qui sont peu explicites et qui concernent des opérations en solution aqueuse plus ou moins concentrée [4]. A notre connaissance, deux travaux plus détaillés ont été publiés ([25], [26]), mais leur objet est aussi la recherche de procédés expérimentaux permettant d'augmenter le rendement de la production d'orthophosphate monopotassique. Ainsi Askenasy et Nessler [25], en jouant sur la concentration des solutions en acide et en chlorure, la température et la durée de chauffe, la tension de vapeur d'eau au-dessus du système, ont déterminé le taux de transformation du chlorure mis en œuvre et recherché à l'aide de tests chimiques qualitatifs la nature des phosphates formés. Ils recueillent des mélanges où prédominent  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  respectivement sous atmosphère sèche ou humide, auxquels s'ajoutent pyro- et métaphosphate à température plus élevée, le taux de transformation du chlorure étant toujours plus ou moins limité.

Comme le dernier stade de la réaction entre gaz chlorhydrique et orthophosphate trimétallique des chapitres précédents correspond à la formation de chlorure avec passage du phosphate  $\text{MH}_3(\text{PO}_4)_2$  à l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , nous avons repris l'étude de l'action de l'acide orthophosphorique sur le chlorure de potassium et nous l'avons étendue aux sels de sodium pour lesquels rien ne semblait avoir été fait dans ce domaine. Signalons tout de suite que nous n'avons pas noté de différences de propriétés importantes entre les sels de sodium et ceux de potassium.

## A. Étude préliminaire des réactions.

### a. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Nous avons mis en œuvre des mélanges d'acide orthophosphorique et de chlorure alcalin préparés : d'une part en saturant de gaz chlorhydrique un phosphate alcalin suivant la réaction déjà décrite, d'autre part en ajoutant du chlorure finement broyé à de l'acide phosphorique du commerce; nous avons utilisé aussi bien des solutions aqueuses à 85 % que de l'acide amené à la « composition théorique de 100 % » par addition lente de la quantité nécessaire d'anhydride phosphorique ou par concentration sous vide à 20°C de la solution commerciale.

L'expérience a montré que le mode de préparation du mélange n'influe pratiquement pas sur les résultats de cette étude, ni qualitativement, ni quantitativement. Les mélanges préparés par réaction chimique ( $\text{HCl}_{\text{gaz}} + \text{M}_3\text{PO}_4$ ) et qui ne peuvent renfermer que des traces d'eau, se comportent comme ceux qui renferment une quantité d'eau non négligeable (chlorure + solution phosphorique concentrée). Il était donc inutile de mettre en œuvre de l'acide phosphorique anhydre cristallisé et nous n'introduirons pas de distinction d'origine des échantillons dans notre exposé des résultats.

La masse d'échantillon mise en œuvre varie de 5 à 10 g suivant les expériences. Nous avons suivi l'évolution de la réaction en contrôlant les variations de masse et le bilan final a été complété par dosage des ions chlorure restants; par analyse radiocristallographique nous avons identifié les phases cristallines présentes.

Les résultats que nous donnons pour des opérations en vase ouvert ont été obtenus en manipulant en atmosphère sèche.

### b. RÉSULTATS.

A 20°C en vase ouvert, l'attaque du chlorure par l'acide phosphorique concentré est très rapide dès la mise en contact, avec dégagement important de gaz chlorhydrique. Ce dégagement correspond au dégazage abondant que nous avons noté, au deuxième chapitre, quand on vide avant pesée le ballon où se termine la réaction de fixation du gaz chlorhydrique. Rappelons que ce dégagement est encore important à 0°C, mais qu'il devient très faible vers — 20°C.

La forte viscosité de l'acide orthophosphorique fait obstacle au dégazage et à l'homogénéisation de la masse réactionnelle, aussi la réaction progresse plus rapidement en surface. Une fois que le mélange a libéré suffisamment de gaz chlorhydrique, il se forme une croûte cristalline dure qui s'épaissit progressivement et ralentit considérablement la réaction, puis l'arrête. Le dégagement de gaz chlorhydrique reprend après broyage de l'ensemble (croûte cristalline formée + liquide visqueux restant), s'arrête, reprend

après un nouveau broyage, et ainsi de suite sans qu'il soit possible d'arriver à une réaction complète. Il n'est pas possible non plus d'établir un bilan pondéral dans ces conditions. En effet, chaque broyage entraîne un départ de gaz chlorhydrique et une perte de matière, plus particulièrement des parties les plus collantes, c'est-à-dire celles contenant encore de l'acide phosphorique libre.

Aussi longtemps que la croûte superficielle n'apparaît pas, le système ne contient aucune phase décelable par diffraction X, hormis le chlorure initial. Une fois que la croûte a commencé à se former le système renferme, à côté du chlorure, du phosphate hémimétallique  $\text{MH}_2(\text{PO}_4)_2$ .

Une élévation de température accélère le dégagement de gaz chlorhydrique. A  $50^\circ\text{C}$  des broyages sont encore indispensables. Mais vers  $80^\circ\text{C}$  le terme de la réaction peut être atteint sans broyages (*fig. 7*) : à cette température pour une prise d'essai contenant 3,54 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 84 % et 2,28 g de KCl la transformation de l'acide initial en orthophosphate hémipotassique était déjà réalisée à 80 % en 24 h mais la fin de la réaction a duré plus de deux mois. Schématiquement la réaction s'écrit

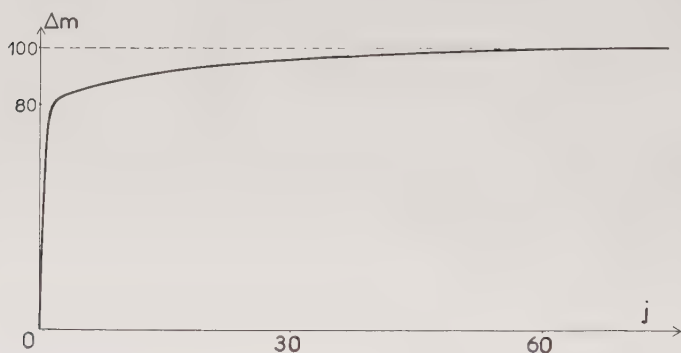


Fig. 7. — Action de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en solution à 85 % sur un excès de chlorure de potassium. Perte de masse en fonction du temps en jours, en vase ouvert, à  $80^\circ\text{C}$ .

Le produit obtenu n'est pas hygroscopique, tout l'acide a donc réagi. Cette réaction constitue un autre mode de préparation possible des sels hémimétalliques. Il va de soi que la température utilisée alors doit rester inférieure à celle de décomposition du sel hémimétallique considéré.

*Remarque.* — En vase ouvert, mais en atmosphère humide, du phosphate monométallique  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  peut se former en même temps que du phosphate hémimétallique si la tension de vapeur d'eau est suffisante à une température donnée. Ainsi sous 10 mm de mercure à  $20^\circ\text{C}$ , la propor-

tion de  $\text{MH}_2\text{PO}_4$  s'élève mais sans que la transformation de l'acide phosphorique en sel monométallique devienne totale; pour cette même tension à  $80^\circ\text{C}$ , ce sel n'apparaît pas. Signalons qu'au-dessus de  $80^\circ\text{C}$  il se forme aussi du phosphate monométallique par réaction entre phosphate hémimétallique et chlorure comme nous le verrons au chapitre suivant.

Sous vide entretenu, les phénomènes observés sont similaires avec une vitesse de réaction plus élevée puisque le dégazage de la masse réactionnelle est accéléré, au moins tant que la croûte cristalline superficielle n'est pas trop épaisse.

Même sous vide, la transformation totale de l'acide phosphorique en sel hémimétallique ne peut être obtenue au-dessous de  $70^\circ\text{C}$  sans broyages répétés, et la durée de réaction reste très importante. Au-dessus de  $70^\circ\text{C}$  pour le sel de sodium,  $90^\circ\text{C}$  pour le sel de potassium, des réactions secondaires apparaissent : déshydratation du sel hémimétallique en pyro puis métaphosphate conjointement à la formation d'orthophosphate monométallique.

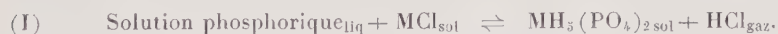
### c, DISCUSSION.

Nous venons de déterminer les conditions dans lesquelles la réaction suivante est totale de gauche à droite si l'on élimine le gaz chlorhydrique formé



Nous avons montré dans les chapitres précédents que, dans la zone de température considérée ici, le gaz chlorhydrique réagit avec le phosphate hémimétallique pour donner l'acide phosphorique et du chlorure, réaction inverse de la précédente.

Considérons l'équilibre schématique ci-dessus, en vase clos. Si le gaz chlorhydrique et les deux solides étaient insolubles dans l'acide, l'ensemble pourrait être univariant. En fait cet équilibre doit s'écrire



La solubilité du gaz chlorhydrique dans l'acide phosphorique est négligeable, celle du chlorure est faible, mais celle du phosphate hémimétallique est élevée et elle varie avec la température. Un tel système doit donc apparaître comme étant divariant. Mais à une température donnée, la composition de la solution phosphorique est fixe. L'étude par voie isotherme des tensions de gaz chlorhydrique en fonction de la composition de l'ensemble condensé, composition qu'on modifie en soutirant du gaz, peut donc contribuer de manière déterminante à définir le système.

D'après les résultats du paragraphe précédent, un équilibre tel que (I) ne peut correspondre qu'au second stade de la réaction entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{MCl}$  marqué par la cristallisation de sel hémimétallique. Avant que

la solution phosphorique soit saturée, donc que ce sel constitue une phase solide, le système comprend



La variance du système équilibré (II) est supérieure de une unité à celle de l'équilibre (I). L'étude isotherme devrait au moins permettre de distinguer le type des deux équilibres en question.

## B. Étude des tensions de gaz chlorhydrique.

Les techniques expérimentales utilisées sont identiques à celles d'Avinens [1] dans son étude des réactions correspondantes avec les sulfates. Des ballons de même type que ceux utilisés pour la fixation du gaz chlorhydrique sur les phosphates sont raccordés d'une part à un manomètre à mercure, par l'intermédiaire d'un vase d'expansion si nécessaire, d'autre part à une prise de vide; le ballon est plongé dans un thermostat dont la température peut être réglée à la valeur désirée. Nous avons mesuré la pression de gaz chlorhydrique en fonction de la composition de la masse réactionnelle, dans des conditions isothermes et en utilisant le vase d'expansion tandis que nous le supprimons dans les mesures des variations de la pression d'équilibre en fonction de la température, à composition constante.

### a. ÉTUDE ISOTHERME.

Nous donnons sur la figure 8 la courbe obtenue à 80°C à partir d'un échantillon contenant 2,6 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et 2,095 g de KCl, obtenu par fixation de HCl gazeux sur  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , et qui illustre convenablement le comportement moyen d'un mélange d'acide phosphorique et de chlorure. Deux zones sont nettement différenciées :

1° Partant du mélange acide orthophosphorique et chlorure, la pression est proche d'une atmosphère mais, dès que le gaz chlorhydrique formé est enlevé, la pression d'équilibre diminue rapidement au fur et à mesure que la composition évolue (A-B). Dans cette zone les équilibres de tension s'atteignent rapidement. De plus pour une composition donnée de l'ensemble condensé, la reproductibilité est très bonne quand on revient à l'isotherme de travail après un abaissement ou une élévation de la température. Dans cette zone, la tension de gaz chlorhydrique varie donc avec la composition de l'ensemble condensé.

2° Dans la seconde zone (B-D), on note l'établissement d'une tension à peu près fixe (B-C) puis une chute de la tension (C-D) qui s'annule lorsque la composition du résidu solide correspond à celle de  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ . Dans cette seconde zone les équilibres sont de plus en plus longs à s'établir à mesure que le taux de transformation s'élève. La durée de mise en

équilibre est de trois jours au moins et jusqu'à huit jours quand on approche de la fin de la réaction. La reproductibilité des mesures après modification de la température et retour à l'isotherme de travail est beaucoup moins bonne que dans la première zone. La croûte superficielle de phosphate hémipotassique, signalée dans notre étude préliminaire ci-dessus est responsable de ces anomalies et irrégularités.

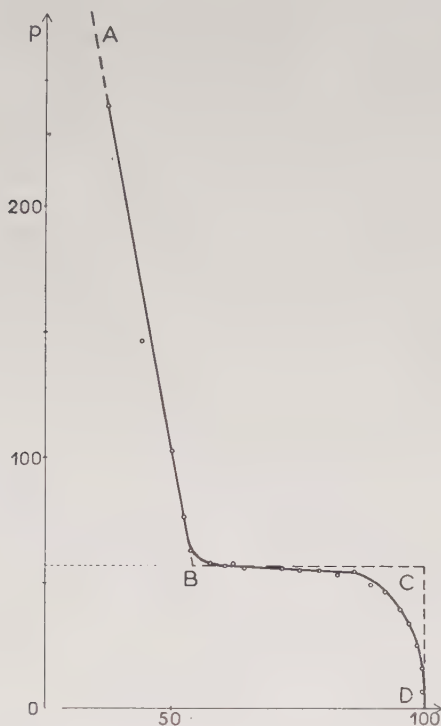


Fig. 8. — Isotherme 80°C. Pression de gaz chlorhydrique  $p$  en fonction de la composition du mélange condensé exprimée en pour cent de phosphate hémipotassique formé à partir du mélange  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KCl}$  initial.

Il est permis de penser que l'allure idéale de l'isotherme peut correspondre aux tirets de la figure. Deux phases condensées de composition fixe coexistent avec le chlorure sous une pression de gaz fixe (B-C); l'une est le phosphate  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$  cristallisé, l'autre une solution phosphorique de composition fixe à la température de l'isotherme.

En conclusion, cette étude isotherme justifie l'hypothèse de l'intervention des deux équilibres (I) et (II) discutés plus haut. Suivant le taux de transformation en sel hémimétallique de l'acide mis en œuvre, la

solution phosphorique est saturée (B-C) ou non (A-B). La composition pour laquelle intervient la saturation ne peut pas être déterminée de façon précise sur l'isotherme de la figure. Elle y correspond sensiblement à un taux de transformation de 50 %; cette composition varie avec la température.

Avec les sels de sodium, les isothermes sont de même type qu'avec les sels de potassium; à une température donnée les tensions de gaz chlorhydrique y sont systématiquement plus faibles et leur variation, dans la zone correspondant à l'équilibre II, est bien moins rapide.

*b. ÉTUDE DES VARIATIONS DE LA TENSION DE GAZ HCl EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.*

L'étude a été conduite dans les deux zones de composition qui ont été déterminées au cours de l'étude isotherme. La masse de produit a été prise suffisante pour que la variation de composition reste négligeable même quand la pression d'équilibre varie fortement.

1° *Zone de composition de l'ensemble condensé où la solution phosphorique n'est pas saturée* (région AB de l'isotherme de la figure 8).

Pour un mélange donné les mesures permettent de tracer par exemple la courbe de la figure 9. La tension varie fortement avec la température. Après avoir modifié la composition du mélange par enlèvement du gaz chlorhydrique on obtient une nouvelle courbe de tension, décalée vers les pressions plus faibles. A chaque composition correspond une courbe distincte. Ce résultat est conforme aux conclusions de l'étude isotherme.

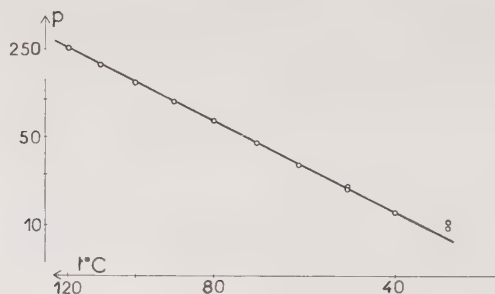


Fig. 9. — Représentation semi-logarithmique de la variation de la tension de gaz chlorhydrique en fonction de la température : ensemble NaCl et solution phosphorique non saturée admettant le rapport molaire  $m = 2,93$ .

2° *Zone de composition de l'ensemble condensé où la solution phosphorique est saturée* (région BC de l'isotherme de la figure 8).

Cette zone correspond à l'équilibre (I)



La solution phosphorique est saturée dans ces conditions mais sa composition varie avec la température et reste indéterminée car la viscosité est bien trop grande pour permettre une détermination, par mesures de solubilité par exemple. Rappelons toutefois qu'à chaque température cette composition est fixe pour le phosphate considéré,  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ . Cette indétermination n'empêche donc pas de caractériser expérimentalement l'évolution du système considéré par mesure des tensions de gaz chlorhydrique en fonction de la température.

La figure 10 schématise, en représentation semi-logarithmique, un ensemble de résultats obtenus à partir d'un mélange ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3 \text{NaCl}$ ) dégazé de façon isotherme jusqu'à ce que la pression d'équilibre ne dépende plus de la composition du résidu condensé. Trois régions peuvent y être délimitées :

— Au-dessous de  $50^\circ\text{C}$  on note une très grande dispersion des résultats, surtout aux températures les plus basses. Elle est attribuable à la difficulté avec laquelle les équilibres s'établissent, ce que nous avons déjà signalé plus haut (viscosité de la phase solution, croûte cristalline en surface). Dans ce domaine de température, des états d'équilibre définis ne sont certainement pas atteints.

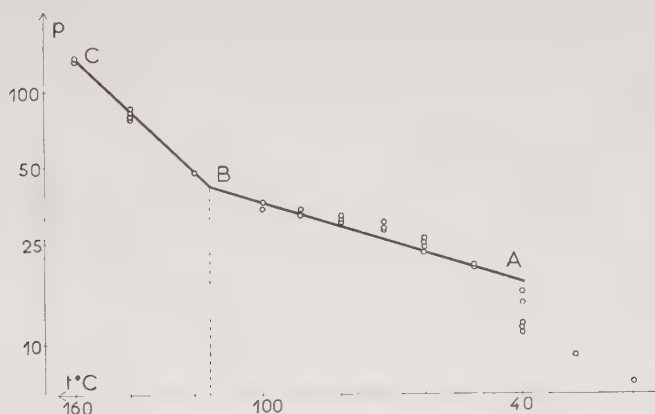


Fig. 10. — Représentation semi-logarithmique de la variation de la tension de gaz chlorhydrique en fonction de la température : ensemble  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$  et solution phosphorique saturée admettant le rapport molaire  $m = 2,72$ .

— Une courbe moyenne de tension peut être tracée entre  $50^\circ\text{C}$  et  $115^\circ\text{C}$  (A-B); elle correspond à l'équilibre considéré. La variation de pression avec la température est relativement faible.

— Pour des températures supérieures à celle du point B la reproductibilité des mesures est bonne et les points expérimentaux s'alignent d'une manière satisfaisante (BC). Aux températures correspondant à cette

dernière branche de courbe, la solution phosphorique n'est plus saturée par suite de la dissolution complète du phosphate hémisodique. Le système est revenu au type II.

Les coordonnées du point B varient avec la composition globale de l'échantillon mis en œuvre et plus particulièrement avec les proportions relatives d'acide phosphorique et de phosphate hémisodique qu'il renferme; la température correspondant au point B s'élève à mesure que la proportion de phase solution diminue dans le mélange. A la limite, cette température devrait atteindre celle de fusion non congruente du sel hémimétallique.

*Remarque.* — Le phosphate  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$  commence à se dissocier sous vide vers  $70^\circ\text{C}$ , mais la tension de vapeur d'eau qu'il développe jusqu'à  $115^\circ\text{C}$  reste négligeable devant la tension de gaz chlorhydrique dans le même intervalle de température (courbe A-B).

### Conclusion.

Les techniques mises en œuvre permettent de mettre en évidence l'existence de deux systèmes équilibrés en vase clos. Partant d'un mélange d'acide phosphorique et de chlorure, il se forme tout d'abord une solution phosphorique non saturée. Les tensions de gaz chlorhydrique de l'ensemble



dépendent, à chaque température, de la composition de cette solution.

Une fois la solution phosphorique saturée à une température donnée, l'équilibre suivant intervient :



A chaque température correspond une tension de gaz chlorhydrique déterminée, car la composition de la solution phosphorique est fixe (saturation). Mais cette composition varie avec la température et reste indéterminée.

Avec ce second système, de véritables états d'équilibre sont difficilement atteints par suite de la lenteur des réactions. Au-dessous de  $50^\circ\text{C}$ , la dispersion des résultats de mesure est considérable. Au-dessus, les résultats expérimentaux peuvent être considérés comme satisfaisants, compte tenu du caractère hétérogène du système et de la viscosité élevée de la phase liquide qui y intervient. La température la plus élevée admise par le système en question est conditionnée par le maintien du phosphate hémimétallique comme phase solide. A la limite, cette température ne peut dépasser celle de fusion non congruente de ce solide.

Du point de vue pratique, cette étude précise les conditions expérimentales dans lesquelles la réaction entre acide phosphorique et chlorure de sodium ou de potassium est totale avec production des sels  $\text{NaH}_3(\text{PO}_4)_2$  ou  $\text{KH}_3(\text{PO}_4)_2$  ce qui correspond alors à une nouvelle méthode de préparation pour ces derniers.

## VI. — RÉACTION DANS L'ÉTAT SOLIDE ENTRE ORTHOPHOSPHATES « ACIDES » DE SODIUM OU DE POTASSIUM ET CHLORURE CORRESPONDANT.

Au début de ce travail nous avons étudié l'action du gaz chlorhydrique sur un phosphate alcalin qui amène la formation de chlorure et de phosphates de plus en plus acides et finalement d'acide orthophosphorique. Au chapitre V nous avons vu que la réaction entre acide orthophosphorique et chlorure fournit du phosphate hémimétallique avec dégagement de gaz chlorhydrique ce qui dénote qu'à ce stade il y a réversibilité. Pour déterminer l'étendue de la réversibilité de la réaction initiale, nous avons étudié le comportement thermique de mélanges solides de chlorure avec les différents phosphates  $\text{MH}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{M}_2\text{HPO}_4$ , qui sont des phases intermédiaires probables de la réaction directe  $\text{M}_3\text{PO}_4 + \text{HCl}_{g,12}$ .

### Sels de potassium.

#### A. ORTHOPHOSPHATE HÉMIPOTASSIQUE.

Nous sommes partis de mélanges de deux types :

1° ceux obtenus par action du gaz chlorhydrique sur du phosphate neutre jusqu'à  $m = 2,5$  ce qui correspond à  $\text{KH}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{KCl}$ .

2° ceux réalisés à partir de chlorure et de phosphate hémipotassique cristallisés en mélangeant des poudres suivant la méthode indiquée au premier chapitre.

Les résultats obtenus à partir de ces deux types de mélanges diffèrent entre eux non par les réactions qu'ils mettent en jeu ou par les composés formés, mais par les températures initiales et finales, les vitesses et éventuellement les rendements de ces réactions. Nous allons détailler les résultats obtenus à partir des mélanges du premier type qui nous ont donné les résultats les plus cohérents, puis nous leur comparerons les résultats obtenus avec les mélanges de poudres.

1° *Mélanges obtenus par action de gaz chlorhydrique sur le phosphate neutre, soit  $\text{KH}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{KCl}$ .*

a. *Essais à la thermobalance.* — Les opérations sont conduites sous un courant gazeux humide, tension de vapeur d'eau proche de la tension saturante à 20°C, ce qui empêche la dissociation propre du sel héli-

potassique (chapitre II). La figure (11) schématise les courbes obtenues avec trois lois de chauffe différentes : Avec une loi de  $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ , le début du dégagement gazeux se situe vers  $100^{\circ}\text{C}$ ; la variation de masse est régulière jusque vers  $180^{\circ}\text{C}$  où l'on note une accélération de la réaction; au-delà de  $200^{\circ}\text{C}$  la réaction se ralentit pour se terminer vers  $270^{\circ}\text{C}$ ; au palier final, la perte de masse correspond au départ d'une mole de gaz chlorhydrique et de deux moles d'eau par mole d'orthophosphate hémi-

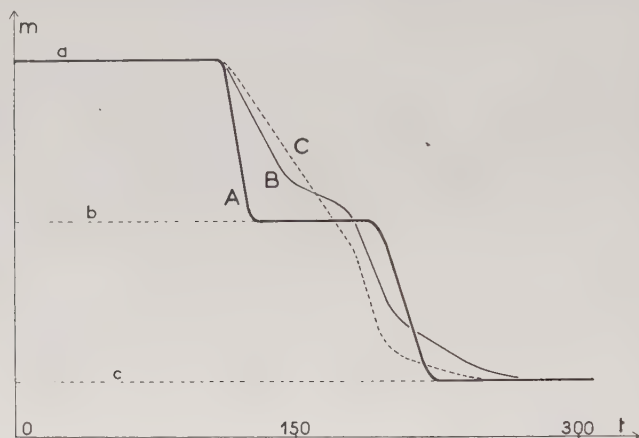


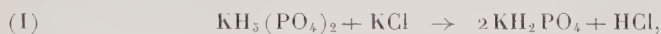
Fig. 11. — Courbes thermogravimétriques d'un mélange de  $\text{KH}_2(\text{PO}_3)_2 + 5 \text{KCl}$  obtenu par action de  $2,5 \text{HCl}$  gaz sur  $1 \text{K}_3\text{PO}_4$ ; lois de chauffe pour A, B et C, respectivement 1-2,5 et  $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ .

|             |              |                                               |
|-------------|--------------|-----------------------------------------------|
| Le palier a | correspond à | $\text{KH}_2(\text{PO}_3)_2 + 5 \text{KCl}$ , |
| » b »       |              | $2 \text{KH}_2\text{PO}_4 + 4 \text{KCl}$ ,   |
| » c »       |              | $2/n(\text{KPO}_3)_n + 4 \text{KCl}$ .        |

potassique mis en œuvre, tandis que l'analyse radiocristallographique permet de mettre en évidence, à côté du chlorure restant, la présence d'une seule autre phase : du métaphosphate de potassium. Il résulte de cela que deux types de réactions interviennent, qui ne sont pas différenciées dans les conditions expérimentales choisies : réaction entre chlorure et phosphate avec dégagement de gaz chlorhydrique - condensation de phosphate avec départ de vapeur d'eau. En ramenant la vitesse de chauffe à  $2,5^{\circ}\text{C}/\text{h}$  il apparaît entre  $160$  et  $180^{\circ}\text{C}$  un très net ralentissement temporaire de la réaction, aussi nous avons encore réduit la vitesse de chauffe pour isoler le stade intermédiaire. A  $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ , le début de réaction se situe toujours aux environs de  $100^{\circ}\text{C}$ , mais on observe effectivement un nouveau palier de composition fixe dès  $125^{\circ}\text{C}$ , donc en dessous du point de fusion du sel hémipotassique; ce palier s'étend jusque vers  $190^{\circ}\text{C}$ . Sa position correspond au départ d'une mole de gaz chlorhydrique par

mole de sel hémipotassique mis en œuvre. Le deuxième stade de la réaction se termine vers 230°C et correspond au départ de deux moles d'eau. Dans certains essais réalisés aux environs de 2°C/h, le début du palier intermédiaire de composition fixe se situe seulement aux environs de 130 à 135°C c'est-à-dire au-dessus du point de fusion du phosphate hémipotassique, mais cependant avant le début de la déshydratation de la phase fondue en raison de la tension de vapeur d'eau imposée au système. Dans tous les cas, les vitesses de réaction restent très faibles et l'obtention du composé intermédiaire demande, suivant les conditions opératoires, de 15 à 25 h à partir du début de la perte de poids en travaillant sur une masse globale de l'ordre du demi-gramme.

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus à chacun des deux paliers ne met en évidence, à côté du chlorure en excès, qu'un seul phosphate, l'orthophosphate monopotassique au premier stade, le métaphosphate au deuxième. Compte tenu des pertes de masse et des résultats de l'analyse radiocristallographique, les deux étapes observées correspondent aux deux réactions suivantes :



Ces deux réactions se chevauchent plus ou moins quand la vitesse de chauffe est trop élevée.

*b. Calcinations isothermes.* — L'étude des deux réactions mises en évidence par thermogravimétrie a été complétée au four électrique, en régime isotherme, à l'atmosphère. Pour chaque essai nous avons noté la perte de masse, contrôlé la variation de teneur en ions chlorure par dosage après calcination, et réalisé un diagramme de diffraction X pour identification des phases formées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IX.

En ce qui concerne le premier stade, la calcination est conduite à 120°C, donc en dessous du point de fusion du sel hémipotassique, jusqu'à ce que le dégazage soit presque terminé; comme à cette température le terme de la réaction est très long à atteindre, donc difficile à déceler, l'opération est terminée à 140°C. Le bilan analytique fait apparaître une perte de gaz chlorhydrique voisine de celle prévue d'après la réaction (I); la variation de la masse totale montre que le système ne perd pratiquement pas d'eau; les phases décelées par diffraction X sont KCl et  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Si l'on porte l'ensemble à 150 ou 175°C le système s'avère stable ce qui implique qu'il ne renferme plus de phosphate hémipotassique et que le phosphate monopotassique est inerte au chlorure à ces températures. Il faut aussi en conclure que dans le mélange admettant  $m = 2,5$ , le phosphate présent se trouve sous forme hémipotassique.

TABLEAU IX.

*Calcination de mélanges  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2 + 5 \text{KCl}$  préparés par action de  $\text{HCl}$  gaz sur  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .*

| Température<br>de fin<br>de<br>calcination. | Après calcination                     |                                          | Perte en moles<br>par mole de $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ initial. |          |              |          |
|---------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------|--------------|----------|
|                                             | —<br>Composition<br>prévue.           | Phases<br>décélées par<br>diffraction X. | $\text{H}_2\text{O}$                                                |          | $\text{HCl}$ |          |
|                                             |                                       |                                          | prévue.                                                             | trouvée. | prévue.      | trouvée. |
| 140°C...                                    | 4 KCl<br>+ 2 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | KCl<br>et $\text{KH}_2\text{PO}_4$       | 0                                                                   | 0        | 1            | 1,06     |
| 150°C...                                    | Id.                                   | Id.                                      | 0                                                                   | 0,05     | 0            | 1,12     |
| 400°C...                                    | 4 KCl<br>+ 2 $\text{KPO}_3$           | KCl<br>et $\text{KPO}_3$                 | 2*                                                                  | 1,90     | 0            | 1,08     |
| 140°C...                                    | 4 KCl<br>+ 2 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ | KCl<br>et $\text{KH}_2\text{PO}_4$       | 0                                                                   | 0        | 1            | 0,96     |
| 175°C...                                    | Id.                                   | Id.                                      | 0                                                                   | 0        | 1            | 0,98     |
| 400°C...                                    | 4 KCl<br>+ 2 $\text{KPO}_3$           | —                                        | 2                                                                   | 1,96     | 1            | 1,16     |

Les essais terminés de façon isotherme à 400°C révèlent, en plus du départ de gaz chlorhydrique selon (I), un départ de vapeur d'eau conforme à la réaction (II). Le résidu est constitué d'un mélange de chlorure et de métaphosphate; il s'agit donc au total de la somme de ces deux réactions, ce qui établit que dans les conditions expérimentales utilisées, l'orthophosphate monopotassique se dissocie sans réagir avec le chlorure. L'analyse chimique confirme donc les conclusions de l'étude thermogravimétrique.

2° *Mélanges réalisés à partir de phosphate hémipotassique et de chlorure en poudre.*

Ces mélanges ont été soumis à deux séries d'essais, thermogravimétrie et calcination isotherme, réalisés dans les mêmes conditions qu'avec les mélanges du premier type. Les deux réactions (I) et (II) se retrouvent et l'analyse radiocristallographique révèle les mêmes phases que ci-dessus. A la thermobalance, il apparaît que la première réaction débute à une température plus élevée de 10°C environ, ce qui retrécit fortement le domaine possible d'étude, la température devant rester inférieure à celle du point de fusion du phosphate hémipotassique. Mais on note surtout une très nette diminution de la vitesse de réaction; aux environs de 125°C, le terme de la transformation n'est obtenu qu'au bout d'une centaine d'heures au lieu de 20 h environ précédemment. Par contre, le deuxième stade se déroule dans les mêmes conditions de vitesse et de température qu'avec le premier type de mélange.

Les essais isothermes de calcination à une température ne dépassant pas 125°C, menés jusqu'à poids apparemment constant, montrent que la réaction (1) n'est pas complète dans ces conditions; au lieu d'une perte prévue de 0,5 mole de HCl par  $\text{KH}_3(\text{PO}_4)_2$  mis en œuvre on trouve 0,44 ce qui correspond à un rendement proche de 90 % pour la transformation en sel monopotassique.

### 3° Tensions de vapeur émise par le mélange $\text{KCl} + \text{KH}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Considérons le système :



Nous venons en effet de montrer que la réaction (1) se produit entre 90 et 125°C et nous avons vu précédemment (chap. III) que la réaction (2) intervient dans le même domaine de température. En principe, en mettant un mélange des trois sels sous vide, et en portant à une température convenable en vase clos, on devrait pouvoir mesurer une tension de gaz chlorhydrique qui serait fixe à une température donnée si le système était univariant.

Nous avons effectué des mesures; le système développe une tension de 1 mm de mercure à 80°C, 2,5 à 95°C, jusqu'à 12 mm de mercure à 122°C. Ces tensions sont assez reproductibles, mais elles ne sont pas dues uniquement à du gaz chlorhydrique. En effet, sous vide, le phosphate hémipotassique commence à se décomposer dès 85°C avec production de vapeur d'eau, et à 120°C la vitesse de sa déshydratation n'est pas négligeable. Cette réaction parasite perturbe le système dont l'étude n'a donc pas été développée davantage par cette technique.

### 4° Conclusion.

Phosphate hémipotassique et chlorure réagissent mutuellement dans l'état solide entre 90°C, température qui dépend de l'état de division du sel mis en œuvre, et 125°C, température de décomposition par fusion du sel hémipotassique. Compte tenu des résultats des chapitres précédents le système suivant est réversible



La réaction dans le sens (1) est totale si le gaz chlorhydrique est enlevé à mesure de sa formation et si la tension de vapeur d'eau est maintenue suffisante dans l'enceinte réactionnelle pour empêcher la déshydratation du sel hémipotassique en polyphosphates. Cette déshydratation intervient sous vide dès 85°C et perturbe le système.

Par contre le phosphate monopotassique ne réagit pas avec le chlorure dans l'état solide. En présence de chlorure, sa dissociation thermique se déroule comme en l'absence de ce sel.

## B. PHOSPHATES MONO- ET DIPOTASSIQUE.

Il était apparu (chap. IV) que l'analyse radiocristallographique des mélanges réactionnels, obtenus par action de gaz chlorhydrique sur le phosphate neutre et admettant un rapport molaire  $m$  compris entre 0 et 2, ne permet pas de conclure à la formation du phosphate dipotassique, bien que la présence de chlorure y soit nette. Quelques indices permettaient de penser que du phosphate monopotassique est présent dans certains de ces mélanges réactionnels, sans toutefois pouvoir se prononcer sur sa teneur. Or, nous venons de montrer que l'orthophosphate monopotassique ne réagit pas avec le chlorure dans l'état solide. Par calcination d'un mélange de ces deux sels, le phosphate se décompose comme s'il était seul; nous disposons donc d'une méthode indirecte pour la mise en évidence de ce phosphate dans de tels mélanges.

Nous avons donc soumis une série de mélanges réactionnels admettant  $0 < m < 2$  à des calcinations, soit en thermobalance avec un programme de chauffe lent, soit au four en régime isotherme, dans le but de confirmer la présence du phosphate monopotassique et aussi de mettre en évidence celle du phosphate dipotassique. Pour cela nous avons relevé les variations de masse et les zones de température où elles interviennent; nous avons contrôlé les variations de la teneur en chlorure et nous avons déterminé par radiocristallographie les phases cristallines du résidu de calcination.

Les résultats sont rassemblés au tableau X. Voici nos conclusions. Pour tous les mélanges mis en œuvre la perte de chlorure dégagé comme gaz chlorhydrique est nulle ou négligeable. Il faut donc en conclure que le phosphate dipotassique, comme le sel monométallique, ne réagit pas avec le chlorure aux températures où il est stable. Pour les différentes valeurs de  $m$ , les résultats sont identiques à ceux que donneraient des quantités équivalentes des phosphates dont nous avons envisagé la formation après notre étude pondérale et radiocristallographique des chapitres III et IV. Les courbes thermogravimétriques ont la même allure que celle des phosphates pris seuls et les pertes de poids sont identiques; aux rayons X les phases finales sont les mêmes; seules les températures de début de décomposition sont légèrement inférieures pour nos mélanges réactionnels. Ce dernier fait est probablement lié à la très mauvaise organisation des réseaux cristallins des produits formés par action du gaz chlorhydrique sec sur le phosphate neutre, phénomène qui nous avait empêché alors de caractériser avec certitude la présence des sels acides.

Ainsi :

— pour  $m = 0,5$  on recueille, après calcination, de l'ortho- et du pyrophosphate neutres, comme le donnerait un mélange équimolaire d'orthophosphates neutre et monoacide;

TABLEAU X.

Calcination de mélanges préparés par action de  $m$  moles de  $\text{HCl}$  gaz sur 1 mole de  $\text{K}_3\text{PO}_4$   
 ( $0,5 < m < 2$ ).

| $m$ .     | Mélanges mis en œuvre.                                                                  |                                                                                                       | $t$ (°C). | Résidu de calcination.                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                       | Pertes en moles par mole de $\text{K}_3\text{PO}_4$ initial. |              |          |          |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------|----------|----------|
|           | Composition probable.                                                                   | Phases trouvées par diffraction X.                                                                    |           | Composition prévue.                                                                                                                                                                 | Phases déterminées par diffraction X.                                                                                                                 | $\text{H}_2\text{O}$                                         | $\text{HCl}$ | trouvée. | trouvée. |
| 0,49..... | $1/2 \text{ KCl}$<br>$+ 1/2 \text{ K}_3\text{PO}_4$<br>$+ 1/2 \text{ K}_2\text{HPO}_4$  | $\text{KCl}$<br>$\text{K}_3\text{PO}_4$                                                               | 500       | $1/2 \text{ KCl}$<br>$+ 1/2 \text{ K}_3\text{PO}_4$<br>$+ 1/4 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$                                                                                      | $\text{KCl}$<br>$[\text{K}_3\text{PO}_4]$<br>$[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$<br>$\text{Id.}$                                                    | 0,25                                                         | 0,32         | 0        | 0,08     |
| 0,44..... | $\text{Id.}$                                                                            | $\text{Id.}$                                                                                          | 500       | $\text{Id.}$                                                                                                                                                                        | $\text{Id.}$                                                                                                                                          | 0,22                                                         | 0,38         | 0        | 0,015    |
| 1,0.....  | $\text{KCl}$<br>$+ \text{K}_2\text{HPO}_4$                                              | $\text{KCl}$<br>[?]<br>$\text{KCl}$<br>$[\text{K}_3\text{PO}_4]$                                      | 500       | $\text{KCl}$<br>$+ 1/2 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$                                                                                                                             | $\text{KCl}$<br>$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$<br>$\text{Id.}$                                                                                      | 0,5                                                          | 0,66         | 0        | 0,0      |
| 0,99..... | $\text{Id.}$                                                                            | $\text{KCl}$<br>$[\text{K}_3\text{PO}_4]$                                                             | 500       | $\text{Id.}$                                                                                                                                                                        | $\text{Id.}$                                                                                                                                          | 0,5                                                          | 0,56         | 0        | 0,0      |
| 1,53..... | $3/2 \text{ KCl}$<br>$+ 1/2 \text{ K}_2\text{HPO}_4$<br>$+ 1/2 \text{ KH}_2\text{PO}_4$ | $\text{KCl}$<br>$[\text{K}_3\text{PO}_4]$<br>$[\text{K}_2\text{HPO}_4]$<br>$[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ | 150       | $3/2 \text{ KCl}$<br>$+ 1/2 \text{ KH}_2\text{HO}_4$<br>$+ 1/2 \text{ K}_2\text{HPO}_4$<br>$3/2 \text{ KCl}$<br>$+ 1/4 \text{ K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$<br>$+ 1/4 \text{ KPO}_3$ | $\text{KCl}$<br>$[\text{KH}_2\text{PO}_4]$<br>$[\text{K}_2\text{HPO}_4]$<br>$\text{KCl}$<br>$[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$<br>$[\text{KPO}_3]$ | 0                                                            | 0            | 0        | 0,065    |
| 1,51..... | $\text{Id.}$                                                                            | $\text{KCl}$<br>$[\text{K}_3\text{PO}_4]$<br>$[\text{KH}_2\text{PO}_4]$                               | 140       | $3/2 \text{ KCl}$<br>$+ 1/2 \text{ K}_2\text{HPO}_4$<br>$+ 1/2 \text{ KH}_2\text{PO}_4$<br>$3/2 \text{ KCl}$<br>$+ 1/4 \text{ K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$<br>$+ 1/4 \text{ KPO}_3$ | $\text{KCl}$<br>$\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>$[\text{K}_2\text{HPO}_4]$<br>$\text{KCl}$<br>$[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$<br>$[\text{KPO}_3]$   | 0                                                            | 0,0          | 0        | 0,0      |
| 1,94..... | $2 \text{ KCl}$<br>$+ \text{KH}_2\text{PO}_4$                                           | $\text{KCl}$<br>$\text{KH}_2\text{PO}_4$                                                              | 360       | $2 \text{ KCl}$<br>$+ \text{KPO}_3$<br>$\text{Id.}$<br>»<br>»                                                                                                                       | $\text{KCl}$<br>$\text{KPO}_3$<br>$\text{Id.}$<br>»<br>»                                                                                              | 0,76                                                         | 0,79         | 0        | 0,0      |
| 1,98..... | $\text{Id.}$                                                                            | $\text{KCl}$<br>$[\text{KH}_5(\text{PO}_4)]_2$                                                        | 370       | $2 \text{ KCl}$<br>$+ \text{KPO}_3$<br>$\text{Id.}$<br>»<br>»                                                                                                                       | $\text{KCl}$<br>$\text{KPO}_3$<br>$\text{Id.}$<br>»<br>»                                                                                              | 0,97                                                         | 0,96         | 0        | 0,04     |
|           |                                                                                         |                                                                                                       | 420       | »                                                                                                                                                                                   | »                                                                                                                                                     | 0,97                                                         | 1,11         | 0        | 0,05     |
|           |                                                                                         |                                                                                                       | 390       | »                                                                                                                                                                                   | »                                                                                                                                                     | 0,99                                                         | 1,01         | 0        | 0,086    |
|           |                                                                                         |                                                                                                       | 500       | »                                                                                                                                                                                   | »                                                                                                                                                     | 0,99                                                         | 0,97         | 0        | 0,062    |

[ ] indique un diagramme X de très faible intensité.

— pour  $m = 1$  seul apparaît du pyrophosphate neutre, ce qui correspond à la condensation du sel dipotassique dont nous avons envisagé la formation à ce stade;

— pour  $m = 1,5$ , le résidu de calcination est formé de tripolyphosphate neutre et de métaphosphate comme le donnerait un mélange équimolaire d'orthophosphates mono- et diacide;

— pour  $m = 2$ , nous obtenons uniquement du métaphosphate, terme de la déshydratation à chaud de l'orthophosphate monopotassique dont l'étude radiocristallographique nous avait indiqué la présence à cette composition.

Les légers écarts observés entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales du tableau sont certainement dus au fait que les différentes étapes de la réaction de fixation se chevauchent légèrement, ce qui amène, lors de la calcination, des réactions parasites; la proportion des composés ainsi formés est trop faible pour qu'ils puissent être décelés par diffraction X.

Au total cette étude par calcination révèle que le phosphate dipotassique comme le sel monopotassique est sans action sur le chlorure dans son domaine thermique d'existence. De plus elle confirme que par action du gaz chlorhydrique sur le phosphate neutre, les sels di- et monopotassique se forment successivement. Les réactions qui se produisent sont donc bien les suivantes :



elles ne sont pas réversibles.

### Sels de sodium.

L'étude concernant les sels de sodium a été conduite dans les mêmes conditions qu'avec le sel de potassium et de nombreux résultats sont très voisins, aussi nous n'insisterons que sur les différences de comportement.

#### A. ORTHOPHOSPHATE HÉMISODIQUE.

##### *1° Mélanges obtenus par action du gaz chlorhydrique sur du phosphate neutre.*

Nous donnons (fig. 12) deux courbes d'analyse thermogravimétrique réalisées sur 0,2 g de mélange avec une vitesse de chauffe inférieure à 2°C/h, sous courant d'azote exempt d'oxygène et humidifié à une tension de vapeur d'eau proche de la saturation à 20°C. Pour la courbe B, l'azote humidifié est remplacé par du gaz séché sur anhydride phosphorique

à partir de 200°C. Des études en régime isotherme, dans les domaines de température repérés par thermogravimétrie, suivies d'analyses dont les résultats sont rassemblés dans le tableau XI nous ont permis de montrer qu'on est en présence des transformations suivantes :

a. à partir de 80°C environ, le sel hémisodique réagit avec le chlorure pour donner de l'orthophosphate monosodique avec dégagement de gaz chlorhydrique :



Fig. 12. — Courbes thermogravimétriques d'un mélange de  $\text{NaH}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{NaCl}$  obtenu par action de 2,5 HCl gaz sur 1  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; loi de chauffe de 2°C/h; courbe A en atmosphère humide, courbe B en atmosphère inerte et sèche.

|             |              |                                                              |
|-------------|--------------|--------------------------------------------------------------|
| Le palier a | correspond à | $\text{NaH}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{NaCl}$ ,               |
| » b         | »            | $2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 4\text{NaCl}$ ,                  |
| » c         | »            | $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{NaCl}$ , |
| » d         | »            | $2/n(\text{NaPO}_3)_n + 4\text{NaCl}$ ,                      |
| » e         | »            | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl}$ .           |

Il n'y a pas de réactions parasites si la tension de vapeur d'eau est suffisante pour empêcher la déshydratation du sel hémisodique. La température de début de réaction est légèrement plus basse que dans le cas du potassium, mais ici aussi et pour la même raison il faut éviter la fusion du sel hémisodique qui intervient à 131°C. Le domaine de température disponible pour réaliser la réaction entre les deux solides  $\text{NaH}_3(\text{PO}_4)_2$  et NaCl est donc un peu plus étendu qu'avec les sels de potassium, mais dans des conditions expérimentales comparables la durée nécessaire à la transformation totale est du même ordre de grandeur.

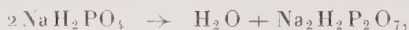
TABLEAU XI.

*Calcination de mélanges  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2 + 5\text{NaCl}$   
préparés par action de  $\text{HCl}$  gaz sur  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .*

| Tempé-<br>rature<br>de fin<br>de<br>calcination<br>(°C). | Après calcination                             |                                                    | Perte en moles<br>par mole de $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$ initial. |          |              |          |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------|--------------|----------|
|                                                          | Composition<br>prévue.                        | Phases<br>détectées par<br>diffraction X.          | $\text{H}_2\text{O}$                                                 |          | $\text{HCl}$ |          |
|                                                          |                                               |                                                    | prévue.                                                              | trouvée. | prévue.      | trouvée. |
| 125...                                                   | 4 NaCl                                        | NaCl                                               | 0                                                                    | 0,17     | 1            | 1,02     |
|                                                          | + 2 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$                 | et $\text{NaH}_2\text{PO}_4$                       |                                                                      |          |              |          |
| 135...                                                   | Id.                                           | Id.                                                | 0                                                                    | 0,17     | 1            | 0,98     |
| 195...                                                   | 4 NaCl                                        | NaCl                                               | 1                                                                    | 1,28     | 1            | 1,12     |
|                                                          | + $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | et [ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ] |                                                                      |          |              |          |
| 220...                                                   | Id.                                           | Id.                                                | 1                                                                    | 1,06     | 1            | 1,04     |
| 285...                                                   | 4 NaCl                                        | NaCl                                               | 2                                                                    | 2,08     | 1            | 1,16     |
|                                                          | + 2/n ( $\text{NaPO}_3$ ) <sub>n</sub>        |                                                    |                                                                      |          |              |          |
| 450...                                                   | 2 NaCl                                        | NaCl                                               | 2                                                                    | 2,04     | 3            | 2,64     |
|                                                          | + $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$           | et [ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ]           |                                                                      |          |              |          |
| 600...                                                   | Id.                                           | NaCl                                               | 2                                                                    | 1,90     | 3            | 2,96     |
|                                                          |                                               | et $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$               |                                                                      |          |              |          |

[ ] indique un diagramme X de très faible intensité.

b. Au-dessus de 150°C environ (140°C en régime isotherme) l'orthophosphate monosodique se transforme en pyrophosphate disodique sans participation du chlorure :



l'orthophosphate monosodique apparaît donc comme inerte au chlorure de sodium dans l'état solide. La température de début de déshydratation dans notre mélange est nettement plus basse qu'avec l'orthophosphate seul (chap. II); ceci est sans doute lié au très mauvais degré d'organisation des réseaux cristallins. La réaction est terminée vers 180°C.

c. Au-delà de 230°C, le pyrophosphate disodique se transforme; l'évolution du système diffère suivant qu'on opère ou non en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène. Cette particularité sera précisée et discutée au paragraphe suivant.

Les mélanges confectionnés avec les deux sels  $\text{NaCl}$  et  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$  réagissent comme ceux obtenus par action du gaz chlorhydrique sur le phosphate trisodique. En particulier, la formation de phosphate monosodique avec dégagement de gaz chlorhydrique peut se faire selon une réaction totale, mais elle nécessite une durée plus longue.

*Remarque.* — Comme dans le cas du potassium le système suivant est réversible :



Entre 80 et 130°C où le système développe en vase clos une tension de vapeur mesurable le phosphate hémisodique n'est plus stable sous vide; rappelons en effet qu'il commence à se décomposer sous vide dès 65°C en émettant de la vapeur d'eau. Des mesures de tension ne permettent donc pas de caractériser davantage le système considéré.

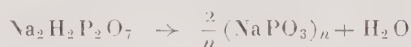
2° *Réaction entre métaphosphate et chlorure de sodium.*

Reprenant les courbes de thermogravimétrie de la figure 12 à partir de 230°C et tenant compte des résultats consignés dans le tableau XI nous constatons :

a. en atmosphère humide (courbe A) ou à l'air : le passage du pyrophosphate disodique au pyrophosphate neutre avec perte de deux ions chlorure par mole de pyrophosphate;

b. sous azote sec (courbe B) ou sous vide :

la formation du métaphosphate de sodium selon



sans perte de chlorure.

Ce n'est qu'au-dessus de 380°C sous azote sec que la perte de masse reprend, très lentement d'ailleurs, pour ne se terminer qu'aux environs de 500°C. Il s'est formé du pyrophosphate neutre et le mélange solide a perdu deux ions chlorure par mole de pyrophosphate comme dans le cas précédent.

Le passage du métaphosphate au pyrophosphate dans ces conditions nécessite un apport d'oxygène conformément à



La variation de masse qui en résulte est conforme au résultat de nos mesures.

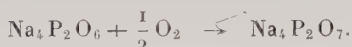
En principe, en l'absence d'oxygène cette réaction entre métaphosphate et chlorure ne devrait pas pouvoir se produire. En fait nous n'avons pas réussi à l'empêcher mais simplement à la retarder et à la ralentir. Sous un vide de l'ordre de  $10^{-3}$  mm de mercure, elle demande une température plus élevée (450°C) que sous un courant d'azote « R » sec et sa durée s'accroît considérablement.

Ces conclusions s'appliquent aussi aux mélanges confectionnés avec les deux sels  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaCl}$ . Elles s'opposent à l'interprétation

proposée par Salih Hisar [27] pour la réaction entre métaphosphate et chlorure de sodium qui donnerait en un premier stade de l'hypophosphate neutre selon :



puis le pyrophosphate selon



Notons à ce propos que Selva [14] a montré que l'hypophosphate en question est insensible à l'air ou à l'oxygène jusque vers 500°C au moins.

Si de l'hypophosphate se formait, il devrait se trouver en quantité importante et facilement décelable dans les produits obtenus au cours de nos essais réalisés sous vide ou en atmosphère inerte. Or ce n'est pas le cas. L'hypothèse de la formation intermédiaire d'hypophosphate doit être écartée.

## B. PHOSPHATES MONO ET DISODIQUE.

L'étude est analogue à celle effectuée avec les sels de potassium : thermogravimétrie de mélanges de chlorure et de phosphates préparés par action de gaz chlorhydrique sur le phosphate trisodique ( $0 < m < 2$ ), calcination isotherme, dosage du chlorure, radiocristallographie. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau XII. Ils conduisent pour l'essentiel aux mêmes conclusions qu'avec les sels de potassium.

Les mélanges se comportent à la thermolyse comme s'ils renfermaient les phosphates acides dont la présence avait été considérée comme probable après les études pondérales et radiocristallographiques des chapitres III et IV. Ces phosphates acides subissent leur dissociation thermique propre, le chlorure apparaissant comme inerte.

Ainsi pour  $m = 1$ , le mélange se comporte qualitativement et quantitativement comme si tout le phosphate s'y trouvait pratiquement à l'état disodique. On peut en déduire que c'est bien ce dernier qui s'est formé par action du gaz chlorhydrique sur le phosphate trisodique.

Pour  $m = 2$ , la thermolyse se déroule d'abord comme celle de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  sans consommer de chlorure, et elle se termine par la réaction entre métaphosphate et chlorure signalée au paragraphe précédent, une fois le phosphate diacide transformé en métaphosphate.

Pour  $m = 1,5$ , la thermolyse se déroule comme celle d'un mélange équimoléculaire de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Si certains mélanges se comportent d'une manière aussi nette que ceux des trois exemples ci-dessus, de nombreux autres apparaissent moins simples. L'étude des bilans pondéraux et des variations de la teneur

TABLEAU XII.

Calcination de mélanges préparés par action de  $m$  moles de  $\text{HCl}$  gazeux sur 1 mole de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  $(0,5 < m < 2)$ .

| $m$     | Mélanges mis en œuvre.                                                                  |                                                                                                                 | Résidu de calcination.                                                                         |                                                    | Pertes en moles par mole de $\text{Na}_3\text{PO}_4$ initial. |                      |                     |                      |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
|         | composition probable.                                                                   | Phases trouvées par diffraction X.                                                                              | composition prévue.                                                                            | Phases déterminées par diffraction X.              | $\text{H}_2\text{O}$                                          |                      | $\text{HCl}$        |                      |
|         |                                                                                         |                                                                                                                 |                                                                                                |                                                    | prévue.                                                       | trouvée.             | prévue.             | trouvée.             |
| 0,5...  | $1/2 \text{NaCl}$<br>+ $1/2 \text{Na}_3\text{PO}_4$<br>+ $1/2 \text{Na}_2\text{HPO}_4$  | $\text{NaCl}$<br>$\text{Na}_3\text{PO}_4$                                                                       | $1/2 \text{NaCl}$<br>+ $1/2 \text{Na}_3\text{PO}_4$<br>+ $1/4 \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | $\text{NaCl}$<br>$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,36                                                          | 0,30                 | 0                   | 0,02                 |
| 1,05... | $\text{NaCl}$<br>+ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$                                            | $\text{NaCl}$<br>[ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ]<br>[ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ]<br>[ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ] | $\text{NaCl}$<br>+ $1/2 \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$                                       | $\text{NaCl}$<br>$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,55                                                          | 0,49                 | 0,05                | 0,00                 |
| 0,68... | Id.                                                                                     | $\text{NaCl}$<br>[ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ]<br>[ $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$ ]                              | Id.<br>»<br>»                                                                                  | Id.<br>»<br>»                                      | 0,55<br>0,55<br>0,49                                          | 0,61<br>0,58<br>0,49 | 0,05<br>0,05<br>0,0 | 0,00<br>0,10<br>0,21 |
| 1,40... | $3/2 \text{NaCl}$<br>+ $1/2 \text{Na}_2\text{HPO}_4$<br>+ $1/2 \text{NaH}_2\text{PO}_4$ | $\text{NaCl}$<br>[ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ]<br>[ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ]<br>[ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ] | $\text{NaCl}$<br>+ $1/2 \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$                                       | $\text{NaCl}$<br>$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | 0,70                                                          | 0,83                 | 0,40                | 0,49                 |

TABLEAU XII (suite).

| Mélanges mis en œuvre. |                                                                                              |                                                                                                                          | Résidu de calcination. |                                                                                                                                       |                                                                                                                             | Pertes en moles par mole de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> initial. |          |         |          |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------|---------|----------|
| <i>m</i>               | Composition probable.                                                                        | Phases trouvées par diffraction X.                                                                                       | <i>ℓ</i> (°).          | Composition prévue.                                                                                                                   | Phases déterminées par diffraction X.                                                                                       | H <sub>2</sub> O                                                     |          | HCl     |          |
|                        |                                                                                              |                                                                                                                          |                        |                                                                                                                                       |                                                                                                                             | prévue.                                                              | trouvée. | prévue. | trouvée. |
| 1,50...                | 3/2 NaCl<br>+ 1/2 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub><br>+ 1/2 NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | NaCl<br>[Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]<br>[Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ]<br>[NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] | 120                    | 3/2 NaCl<br>+ 1/2 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub><br>+ 1/2 NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                          | NaCl<br>NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>[Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ]                                             | 0                                                                    | 0        | 0       | 0        |
|                        |                                                                                              |                                                                                                                          | 200                    | 3/2 NaCl<br>+ 1/4 Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>+ 1/4 Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | NaCl<br>[Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]<br>[Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] | 0,5                                                                  | 0,56     | 0       | 0        |
|                        |                                                                                              |                                                                                                                          | 400                    | NaCl<br>+ 1/2 Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                           | NaCl<br>Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                       | 0,75                                                                 | 0,77     | 0,50    | 0,53     |
| 1,98...                | 2NaCl<br>+ NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                                  | NaCl<br>NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                                                                 | 115                    | 2NaCl<br>+ NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                                                                           | NaCl<br>NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                                                                                    | 0                                                                    | 0        | 0       | 0,07     |
|                        |                                                                                              |                                                                                                                          | 220                    | 2NaCl<br>+ 1/2 Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                           | NaCl<br>[Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]                                                     | 0,49                                                                 | 0,56     | 0       | 0,07     |
|                        |                                                                                              |                                                                                                                          | 330                    | NaCl<br>+ 1/2 Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                           | NaCl<br>Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                                       | 0,99                                                                 | 0,90     | 0,98    | 1,0      |
| 1,88...                | Id.                                                                                          | NaCl<br>[Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]<br>[NaH <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]                        | 150                    | 2NaCl<br>+ NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub><br>NaCl<br>+ 1/2 Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                            | NaCl<br>[NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]<br>NaCl<br>Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                        | 0                                                                    | 0        | 0       | 0,35     |
|                        |                                                                                              |                                                                                                                          | 380                    |                                                                                                                                       |                                                                                                                             | 0,9                                                                  | 0,49     | 0,88    | 0,83     |

[ ] indique un diagramme X de très faible intensité.

en chlorure, et l'examen aux rayons X des produits intermédiaires de la thermolyse montrent que, pour une valeur donnée de  $m$ , le mélange peut renfermer une proportion parfois importante de sel plus « acide » et corrélativement il reste alors du sel moins acide.

Ainsi, pour  $m$  compris entre 1 et 2, le mélange peut contenir du sel hémisodique. Ce dernier ne devrait se former que pour  $m > 2$  s'il n'y avait pas chevauchement entre les différentes étapes lors de l'action du gaz chlorhydrique sur le phosphate trisodique. Dans le tableau XII les mélanges avec  $m$  égal à 0,98, 1,40 et 1,88 illustrent particulièrement ces phénomènes.

En résumé, l'étude thermique des mélanges solides de phosphates « acides » et de chlorure de sodium montre que l'action du gaz chlorhydrique sur le phosphate trisodique fournit successivement  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NaH}_5(\text{PO}_4)_2$  mais que le plus souvent un sel plus « acide » commence à se former alors que l'étape précédente n'est pas encore terminée. Cette étude démontre aussi que les phosphates disodique et monosodique sont sans action sur le chlorure dans l'état solide.

D'autre part elle apporte une précision sur la réaction entre métaphosphate et chlorure de sodium qui forment, en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau, du pyrophosphate neutre sans intervention d'hypophosphate. Précisons qu'on ne connaît pas de réaction de ce type avec les sels de potassium.

### Conclusion.

Le système suivant est réversible, avec les sels de sodium ou de potassium



Entre 90 et 125°C dans le cas du potassium, et 80 et 130°C dans le cas du sodium, où des tensions mesurables sont développées en vase clos, la décomposition des sels hémimétalliques solides est commencée sous vide. De plus, les réactions entre  $\text{MH}_5(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{MCl}$  solides sont lentes. Des états d'équilibre définis ne sont donc pas réalisables.

Les phosphates mono et dimétallique solides sont sans action sur le chlorure correspondant. Dans leurs mélanges avec ce sel, ils subissent leur décomposition thermique propre, ce qui a permis de confirmer indirectement que l'action du gaz chlorhydrique sur le phosphate trimétallique fournit successivement  $\text{M}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{MH}_2\text{PO}_4$ , et  $\text{MH}_5(\text{PO}_4)_2$ . Avec les sels de potassium les étapes sont généralement bien séparées; avec les sels de sodium, les différentes étapes se chevauchent le plus souvent.

Dans les mélanges de phosphate acide et de chlorure préparés par action de  $\text{HCl}$  gaz sur  $\text{M}_3\text{PO}_4$ , les phosphates solides réagissent, en se

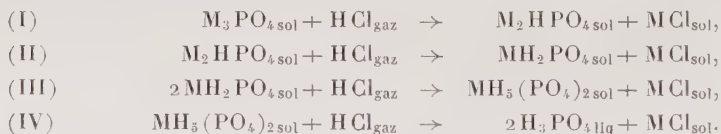
décomposant, à une température plus basse et plus rapidement que dans des mélanges équivalents réalisés avec les sels pris séparément, surtout dans le cas du sodium. Cette différence est attribuable au fait que le premier type de mélange est obtenu par réaction chimique; les phosphates y sont très mal cristallisés, au point que leur identification par diffraction X est impossible ou aléatoire.

Au cours de cette étude, nous avons retrouvé une réaction déjà signalée ailleurs en 1952, entre métaphosphate et chlorure de sodium avec formation de pyrophosphate neutre. A notre avis, cette réaction nécessite un apport d'oxygène (corps simple ou vapeur d'eau). L'hypothèse de la formation transitoire d'hypophosphate doit être rejetée.

### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Les orthophosphates mono- di- et trimétalliques de sodium et de potassium réagissent lentement avec le gaz chlorhydrique. La vitesse de réaction est maximale vers 75°C et dépend fortement, en plus des facteurs usuels en système hétérogène, des traces d'humidité amenées dans l'enceinte réactionnelle par le gaz ou par le sel mis en œuvre.

L'étude pondérale de la réaction, moles de gaz fixées par mole de phosphate mis en œuvre en fonction de la durée, combinée avec l'analyse radiocristallographique des mélanges formés au cours de la réaction, permet d'envisager les processus suivants, avec les sels de sodium et ceux de potassium :



Deux groupes se distinguent. Les réactions (I), (II) et (III) correspondent à la formation de mélanges pulvérulents, la réaction (IV) à celle d'une masse visqueuse constituée à la limite d'acide orthophosphorique et de chlorure. Avec les sels de potassium, les réactions (I) et (II) se chevauchent partiellement, la réaction (III) semble pouvoir être isolée. Avec les sels de sodium, les trois premiers stades sont enchevêtrés, mais la transformation totale du phosphate trisodique en un mélange de phosphate hémisodique et de chlorure peut être réalisée avant que de l'acide phosphorique soit formé.

Dans l'ensemble, l'identification par les rayons X des phosphates « acides » formés n'est vraiment nette qu'après vieillissement des échantillons dans des conditions appropriées, sauf en ce qui concerne les phosphates dimétalliques  $\text{M}_2\text{HPO}_4$  pour lesquels les résultats de la

diffraction X restent peu concluants. Mais comme les phosphates mono- et dimétalliques réagissent avec le gaz chlorhydrique en donnant finalement les mêmes produits que les phosphates trimétalliques traités par  $\text{HCl}_{\text{gaz}}$ , il est permis de penser que les stades (I) et (II) interviennent au moins transitoirement. Une confirmation en est apportée par l'étude du comportement thermique de mélanges de chlorure avec les différents orthophosphates « acides », particulièrement par la similitude observée entre deux types de mélanges, obtenus soit par action de  $\text{HCl}_{\text{gaz}}$  sur un phosphate, soit par addition des poudres des sels en question.

Cette étude du comportement thermique de mélanges utilise thermogravimétrie et calcinations isothermes, avec contrôle chimique de la variation de la teneur en chlorure et identification par les rayons X des phases présentes. Elle confirme que les étapes (I), (II) et (III) sont généralement mieux séparées avec les sels de potassium qu'avec les sels de sodium pour lesquels le chevauchement est systématique. Elle révèle de plus que les orthophosphates mono- et dimétalliques de sodium et de potassium sont inertes au chlorure correspondant, aux températures où ces solides ne subissent pas de décomposition propre.

Des trois réactions (I), (II) et (III), seule la dernière est réversible. Entre 90 et 125°C dans le cas du potassium, 80 et 130°C dans le cas du sodium, des tensions de vapeur mesurables sont développées en vase clos. Mais à ces températures, la décomposition des phosphates hémimétalliques solides avec production de vapeur d'eau est déjà commencée sous vide. De plus, les réactions entre  $\text{MH}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{MCl}$  solides sont lentes. Des états d'équilibre définis risquent donc de ne pas être atteints. Mais les conditions expérimentales permettant de rendre la réaction (III) totale dans un sens ou dans l'autre ont été déterminées.

La réaction (IV) est réversible. En fait, elle schématise deux étapes :



En effet, le phosphate hémimétallique est soluble dans l'acide o-phosphorique, et sa solubilité s'élève avec la température; la solubilité du gaz chlorhydrique est négligeable, celle du chlorure est très faible. Le système se représente donc par la relation (V) ou (VI) suivant que la solution phosphorique est saturée en présence d'un excès de solide  $\text{MH}_3(\text{PO}_4)_2$ , ou bien non saturée. Une étude tensiométrique en vase clos, tensions du gaz  $\text{HCl}$  en fonction de la composition de l'ensemble condensé auquel on soutire progressivement du gaz par pompage, différencie les deux étapes. Lorsque le système correspond à (V), une tension déterminée

et constante s'établit à chaque température car la composition de la solution phosphorique est fixe (saturation); mais cette composition varie avec la température et reste indéterminée. Lorsque le système correspond à (VI), les tensions chlorhydriques varient, à chaque température, avec la composition de la solution phosphorique. Les mesures de tension en fonction de la température confirment ces conclusions.

Signalons que les équilibres du système (VI) sont relativement mobiles. Mais avec le système (V), les tensions s'établissent lentement; les résultats de mesure peuvent être considérés comme satisfaisants au-dessus de 50°C et jusqu'à 127 et 131°C respectivement pour potassium et sodium, limite supérieure imposée par la fusion non congruente des phosphates hémimétalliques respectifs.

Pour notre étude, il était indispensable de bien connaître les diagrammes Debye-Scherrer des différentes phases solides mises en œuvre ou rencontrées, ainsi que leurs domaines de stabilité thermique respectifs (obtention et conservation de sels anhydres et secs, allure de la décomposition thermique des phosphates « acides » dans nos conditions expérimentales). Toutes ces données ont été vérifiées, précisées ou établies suivant le cas.

Les diagrammes de poudre de  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$  et de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sont nouveaux. Ceux de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  et de  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$  sont rectifiés; les indications qui concernaient ces deux sels dans la bibliographie sont fausses. Les données Debye-Scherrer relatives à  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ont été complétées.

Les sels hémimétalliques  $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$ , mal connus et qui interviennent dans les réactions réversibles (III) et (V) ci-dessus, ont fait l'objet d'une étude plus développée : préparation, contrôle de pureté — en particulier par diffractométrie X avec dosage possible des mélanges  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KH}_2(\text{PO}_4)_2$  —, prétendue hygroscopicité, stabilité thermique.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] AVINENS, *Thèse, Rev. Chim. Min.*, t. 1, 1964, p. 197 (voir aussi SILBER et AVINENS, *C.R. Acad. Sc.*, t. 257, 1963, p. 3174 et 3923).
- [2] PASCAL, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Masson, Paris, t. II, 1963, p. 495.
- [3] GMELINS, *Handb. der anorg. Chem.*, Verlag Chemie, Berlin, t. 21, Natrium, 1928, p. 893.
- [4] GMELINS, *Handb. der anorg. Chem.*, Verlag Chemie, Berlin, t. 22, n° 5, Kalium, 1938, p. 984.
- [5] VAN WAZER, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience, New York, t. 1, 1958, p. 491.
- [6] BANIÉL, BLUMBERG et ALON, *Brit. Chem. Eng.*, t. 4, 1959, p. 223.
- [7] CARL, *Amer. Minéral.*, t. 32, 1947, p. 508.
- [8] CHARLOT, *Analyse Quantitative Minérale*, Masson, Paris, 1961, p. 689.
- [9] MAURIN, *Thèse, Ann. Chim.*, t. 6, 1961, p. 1247.

- [10] GUINIER, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 717.
- [11] SWANSON et FUYAT, N.B.S. *Circular* n° 539, vol. II et III, 1953.
- [12] SWANSON et TATGE, *J.C. Fel. Reports*, N.B.S., 1950.
- [13] KIEHL et WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 49, 1927, p. 381.
- [14] SELVA, *Thèse*, Strasbourg, 1935.
- [15] HANAWALT, *Ind. Eng. Chem.*, t. 10, 1938, p. 457.
- [16] DEWOLFF, *X Ray Powder Data File*, A. S. T. M., Philadelphie, nos 10-184, 10-187, 10-192, 11-659.
- [17] CORBRIDGE et TROMAN, *Anal. Chem.*, t. 30, 1958, p. 1106.
- [18] MOREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 75, 1953, p. 5794 et t. 76, 1954, p. 4724.
- [19] THILO et DOSTAL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 298, 1959, p. 101.
- [20] STAUDENMAIER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 5, 1894, p. 394.
- [21] PARRAVANO et MIELI, *Atti. Linc.*, t. 17, 1908, p. 38 et *Gazz.*, t. 38, 1908, p. 542.
- [22] WENDROW et KOBÉ, *Chem. Rev.*, t. 54, 1954, p. 891.
- [23] SALZER, *Arch. Pharm.*, t. 232, 1894, p. 369.
- [24] SWEENEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 39, 1917, p. 2186 et H.S. BOOTH, *Inorg. Synthèses*, Mac Graw Hill, New York, t. 1, 1939, p. 147.
- [25] ASKENASY et NESSLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 189, 1930, p. 305.
- [26] BRITZKE, PESTOW et LESHNIEW, *Z. Chim. Promyslennosti* (russe), t. 7, 1930, p. 4.
- [27] SALIH HISAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 308; 1953, p. 47 et 1955, p. 916.
- [28] GIMBLETT, *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworths, London, 1963.

(Manuscrit reçu le 7 juillet 1965.)

---



---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Propriétés ferroélectriques des orthophosphates alcalins

---

*Vu et approuvé :*

Montpellier, le 1<sup>er</sup> octobre 1965.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
B. CHARLES

*Vu et permis d'imprimer :*

Montpellier, le 5 octobre 1965.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE MONTPELLIER,  
M. RICHARD.

---



---

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C<sup>ie</sup>

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

169928-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1748.

---

Imprimé en France





---

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C<sup>ie</sup>  
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

169328-66

Dépôt légal, Imprimeur, 1966, n° 1748.

---

Imprimé en France